ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE :
180

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

SPRIET Bernard

PREMIÈRE THÈSE

Étude des transformations allotropiques du plutonium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Juin 1966 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER — Président
LACOMBE, CHEMLA — Examinateurs

ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE :
180

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

SPRIET Bernard

PREMIÈRE THÈSE

Étude des transformations allotropiques du plutonium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Juin 1966 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER — Président
LACOMBE, CHEMLA — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T évolution des êtres organisés
	PREVOST	T chimie organique
	WYART	T Minéralo. & cristallo
	TEISSIER	T zoologie
	MANGENOT	T biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T physique quantique et relativité
	MONNIER	T physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T physique ENS
	CARTAN	T mathématiques ENS
	LAFFITTE	T chimie générale
	N...	T géométrie supérieure
	COULOMB	T physique du globe
Mle	COUSIN	T biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T chimie minérale
	BOCQUET	T zoologie
	KASTLER	T physique ENS
	EPHRUSSI	T génétique
	RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment. (Orsay)
	GAUTHERET	T biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T recherches physiques
	THOMAS A.	T biologie cellulaire
	ARNULF	T optique appliquée
	MORAND	T physique enseignement
	SOLEILLET	T physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T zoologie
	QUENEY	T météo. & dynamique atmos.
	GALLIEN	T embryologie
	EICHORN	T botanique
	DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN
Mle	CAUCHOIS	T chimie physique
MM.	THELLIER	T physique du globe
	L'HERITIER	T biologie générale Orsay
	GRIVET	T radioélectricité Orsay
	PONCIN	T mécanique générale
	DU BREIL	T arith. & théorie des nombres
	QUELET	T chimie organique
	CAGNIARD	T géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T micropaléontologie
	JUNG	T géologie
	TRILLAT	T microscopie et diffrac. élec.
	WIEMANN	T chimie organ. & structu.
	JACQUINOT	T spectroscopie et physique céleste (Orsay)
	VASSY	T physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T théorie physique
	AMIEL	T chimie générale
	HOCART	T minérall. & cristal.
	J. P. MATHIEU	T physique optique
	COUTEAUX	T cytologie
	MAY	T zoologie
	CHOQUET	T théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T biologie végétale marine
	GUINIER	T physique des solides (Orsay)
	JOST	T physiologie comparée
	FORTET	T calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul dif. & Intégral
	CHOUARD	T physiologie végétale
	MALAVARD	T aviation (technique aéron.)
	NORMANT	T synthèse organique
	BENARD	T chimie minérale
	BUVAT	T botanique ENS
	DUGUE	T statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végé. appli.
	MARECHAL	T Optique théo. & appli.
	KIRRMANN	T théories chimiques
	CHADEFAUD	T botanique
Mle	LE BRETON	T Physio de la nutrition
MM.	LELONG	T appli de l'ana à la géom.
	DEVILLERS	T anatomie & histo. compa.
	EHRESMANN	T topologie algébrique
	FRANCON	T physique SPCN
	GLANGEAUD	T géogra. phys. géol.
	DODEMENT	T mathématiques MGR
	PISOT	T technique math. de la physi.
	ROCH	T géologie
	SCHATZMANN	T astrophysique
	TERMIER	T géologie générale
	ZAMANSKY	T mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T génétique Orsay
	ROUTHIER	T géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T physique théorique
MM.	DIXMIER	T mathématiques MPC
	SOUCHAY	T chimie générale
	AIGRAIN	T électrotechn. géné.
	BRUSSET	T chimie systématique
M.	LEVY	T physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T chimie biologique
Mme	HUREL PY	T biologie végétale PCB
MM.	PANNETIER	T chimie générale
	BRUN	T mécanique des fluides I
	LEDERER	T chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T mathématiques (agréga)
Mme	LELONG	T math. II ENS
M.	BELLAIR	T géologie SPCN
MM.	COTTE	T physique électricité
	DUBOIS J. E.	T chimie organique
	LAMOTTE	T zoologie ENS
	MICHEL A.	T chimie minérale Orsay
	OLMER	T énergétique générale
	ROUAULT	T électricité (Orsay)
	GAUTHIER	T mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T chimie physique
	BROSSEL	T physique atomique
	BUSER	T physiologie comparée
	CAMUS	T physio. végé.
	CASTAING	T Physique II thermo. (Orsay)
	CURIEN	T minéralo. & cristal.
	MOYSE	T physio. végé. (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T évolution des êtres organisés
MM.	POSSOMPES	T zoologie
	PULLMANN	T chimie quantique
	TEILLAC	T physique nuc. et radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T bio. physico. chim. (Orsay)
	VILLE	T économétrie
	WILLEMART	T chimie PCB
	DODE	T chimie (Orsay)
	FREYMANN	T recherches physiques
	GUINOCHET	T biolo. végé. SPCN (Orsay)
	ROLLET	T chimie minérale
Mle	JOSIEN	T chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T géométrie algébrique et théorie des groupes
	ARNOULT	T électronique Orsay
	CHAPELLE	T physique I (Orsay)
	DELANGE	T mathématiques I (Orsay)
	DENY	T mathé. géné. (Orsay)
	GERMAIN	T mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T géologie
	ALLARD	T chimie physique
	BERTHELOT	T physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T psycho. physio.
MM.	FRIEDEL	T physique des solides (Orsay)
	JULIA	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T biologie animale SPCN Orsay
	MAGAT	T physico-chimie des radio-éléments
Mle	QUINTIN	T électrochimie
MM.	MONOD	T chimie du métabolisme
	BENOIT	T physio. animale Orsay
	DE POSSEL	T analyse numérique
	CHARLOT	T chimie analytique
	LEMEE	T écologie végétale Orsay
	GUERIN	T chimie MPC Orsay
	CHATELET	T chimie PCB
	JEAN	T physio. nucléaire Orsay
	MATTLER	T physique SPCN
	BERGERARD	T zoologie Orsay
	BERTEIN	T électronique Orsay
	BOUISSIERES	T radiochimie
Mme	COUTURE	T thermo. et méca. physique
MM.	ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T biologie animale PCB
	SCHNELL	botanique tropicale
	STLKOWSKI	T physiologie végétale
	ACHER	T chimie biologique
	BAUDOIN	T biologie animale PCB
	BEAUMONT	biologie animale SPCN
	BLAMONT	géophysique ionosphère
	BOUREAU	T botanique
	CURIE D.	physique MGP
	DURAND DELGA	T géologie
	FREON	T chimie organique Orsay
	HELLER	T physiologie végétale
	TORTRAT	T calcul des probabilités
	CAILLEUX	T géologie SPCN
	MAGNAN	physique électricité
	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo. & à la phy. nucléaire
Mle	FOURCROY	biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	mécanique analytique et méca. céleste
Mle	VEIL	T physiologie générale
MM.	LWOFF	T micobiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & experimentale
	LACOMBE	T métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T mécanique générale
	LESIEUR	T math. I (Orsay)
	MAZET	T méca. géné. (Orsay)
	CAIRE	géogra. physique et géo dynami
	COMOLET	méca. des fluides
	CORABOEUF	T physio. animale (Orsay)
	DELLOUE	T physique de l'exosphère
	GORENFLOT	botanique II (Orsay)
	HOUILLON	biologie animale PCB
	JULLIEN J.	chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T technique mathé. de la phys. Ors.
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T botanique (Orsay)
	KAHANE	T mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T math EN6 féminines
	KOURGANOFF	T astronomie (Orsay)
	THIRY	T méca. céleste
	ABELES	physique SPCN
	AMAT	T physique PCB
	AUBOIN	T géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
MM.	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T math. MPC
	BRUNN	T géologie historique Orsay
	CHABBAL	T physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T math. propé.
	D'ESPAGNAT	T physique théorique (Orsay)
	FURON	T géologie SPCN
Mme	GANS	T génétique
MM.	GENEVES	biologie végétale PCB
	GUILBERT	physique CUS Orléans
	HUPE	T pétrographie
	HOLLANDE	T biolo. géné.
	LIONS	T analyse numérique
	MAITTE	T chimie PCB
	MEYER	physique propé.
	NICOLAS	géologie appliquée
	PANIGEL	biologie générale
	RAVIER	pétrographie
	ROSEAU	T méca. théorique des fluides
	ROUBINE	électronique
	SILBER	T chimie PCB
	UEBERSFELD	T électronique
	YVON	T théories physiques
	HERVE	T mathématiques
	NERON	T math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T astrophysique
MM.	BALKANSKY	physique MPC
	LE CORRE	T électricité
	DELCROIX	T physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	physique théorique (Orsay) des hautes énergies
	LEHMANN	T phys. exp. des hautes énergies
	NATAF	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	biologie animale PCB
	BARRAUD	physiolo. cellulaire
	LIORET	physiologie végé. Orsay
	DARS	géologie structurale & géolo. appli.
	CAMEFORT	T botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T mécanique industrielle
	BLAQUIERE	électronique (Orsay)
	ARNOUS	T physique théorique
	TATIBOUET	chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T math. propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	physique Exp. des Hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T mécanique théorique
	ROSCH	T astronomie
	GUY	T physique expérimentale
	LAZARD	math MPC
	MOREL Pierre	physique MPC
	ARSAC	programmation
	LEFEBVRE	chimie MPC
	CHAPEVILLE	biochimie
	BENOIT	physique CPEM
	RIO	chimie CPEM
	JAUZEIN	géologie ENS
	PREVOST Georges	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	chimie CPEM
Mle	FICINI	chimie CPEM
MM.	LEQUEUX	astronomie
	COHEN	physique MPC
	TAVERNIER	physique CPEM
Mme	ROIZEN	physique CPEM
MM.	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	physiologie
Mme	PETIT	BA CPEM
MM.	BROUSSE	géologie orsay
	CAGNIAC	physique agrégation Orsay
	LEBERRE	zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	microbiologie (Orsay)
	de GENNES	physique des solides (Orsay)
	RIOU	physique nucléexp. Orsay
	CLAUSER	chimie biolo. Orsay
	CHEVALIER	physio. animale Orsay
	JANCOVICI	physique atomique Orsay
	FALK-VAIRANT	physique nucléaire Orsay
	FETIZON	chimie propé. Orsay
	CERF	mathématiques Orsay
	LURCAT	physique
	RIGAUDY	chimie S, P, C, N,
	SIGWALT	chimie S, P, C, N,
	FOURNET	électricité générale
	COLLONGUES	chimie C, P, E, N,
	DUBERT	biochimie
	LAVOREL	biologie physico-chimique
	MOREL F.	physiologie comparée
	TALBOT	génétique chimique
Mme	NOUGAREDE	botanique
MM.	FRANCOIS	zoologie
	IVANOFF	océanographie physique
	CADIOT	chimie organique
	BARUCH	physique propédeutique
	NOZIERES	physique générale
	BOK	physique propédeutique
	SLONIMSKI	génétique
	KRASNER	T mathématiques
	BENZECRI	T statistiques
	VINH MAU	physique M. G. P.
	DUQUESNES	physique C. P. EM.
	SCHUTZENBERGER	programmation
	TREMILLON	chimie MPC
	FAYARD	chimie MPC
	BUVET	chimie CPEM
	AUTHIER	physique MPC
	PICINBONO	T physique CPEM
	BONNEFILLE	électrotechnique
Mme	PUISEUX DAO	biologie végétale

le secrétaire général

R. POULAIN

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires des Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radiométallurgiques au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Je remercie Monsieur le Directeur des Matériaux et Combustibles Nucléaires d'en avoir autorisé la publication sous forme de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. LACOMBE qui m'a orienté dans cette voie et qui a dirigé ces recherches avec un intérêt soutenu. Je remercie également Monsieur le Professeur A. GUINIER d'avoir accepté la présidence de ce jury et Monsieur le Professeur M. CHEMLA d'avoir bien voulu en faire partie.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur F. SEBILLEAU, Chef des S.E.C.P.E.R., qui m'a guidé et encouragé tout au long de cette étude et envers Monsieur Y. QUERE, Chef de la Section de Métallurgie du Plutonium, dont les conseils m'ont été d'un grand secours.

Ce travail n'a pu être mené à bien que grâce à la collaboration directe et efficace de MM. R. GALERNE et J. MARS ; je leur adresse mes plus vifs remerciements, ainsi qu'à toute l'équipe de Monsieur R. BOUCHER souvent mise à contribution.

Je remercie enfin, avec le plus grand plaisir, tous mes collègues de la S.M.Pu et spécialement MM. D. CALAIS, P. COSTA et R. LALLEMENT qui m'ont apporté leur soutien au cours de discussions amicales.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.
Digitized by the Internet Archive
in 2026
https://archive.org/details/IA41546821_0048

INTRODUCTION

Etre un élément de synthèse distingue déjà le plutonium des autres métaux ; mais là n'est pas sa seule originalité, et, à bien des points de vue, son comportement inhabituel a étonné les métallurgistes. Bien que le plutonium ait un domaine d'existence assez réduit en phase solide, il possède un nombre record de variétés allotropiques ; six phases dont les structures cristallines sont complexes à basse température, se succèdent jusqu'à la fusion : α (monoclinique), β (monoclinique centrée), γ (orthorhombique), δ (cubique à faces centrées), δ' (quadratique centrée), ε (cubique centrée) ; le passage d'une transformation à l'autre s'accompagne le plus souvent d'une variation de volume extrêmement importante (tableau 1).

Tableau 1

Transition	Température	Changement de volume
$\alpha \longrightarrow \beta$	112°C [1]	9,16 %
$\beta \longrightarrow \gamma$	184°C [1]	3,07 %
$\gamma \longrightarrow \delta$	315°C [2]	6,32 %
$\delta \longrightarrow \delta'$	456°C	- 0,3 %
$\delta' \longrightarrow \varepsilon$	475°C	- 2,67 %
$\varepsilon \longrightarrow L$	640°C	- 0,8 %

Il n'est pas question dans ce travail d'étudier toutes les transformations allotropiques du plutonium car le nombre théoriquement possible de ces changements de phase dépasse la quarantaine (les réactions inverses, le plus souvent différentes des réactions directes, doivent être comptées indépendamment). En pratique les transformations réellement observables atteignent cet ordre de grandeur ; en effet leur existence n'est pas seulement liée à la température, elles dépendent d'autres facteurs comme la pression ou la concentration en éléments d'addition, et elles varient avec les conditions expérimentales (vitesse de chauffage ou de refroidissement). C'est ainsi que, suivant la température, la pression et la concentration, on peut obtenir les transformations intermédiaires : $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, $\varepsilon \rightleftharpoons \delta$, $\delta \rightleftharpoons \beta$, $\delta \rightleftharpoons \alpha$, $\varepsilon \rightleftharpoons \gamma$, liquide $\rightleftharpoons \gamma$, $L \rightleftharpoons \beta$.

Nous nous sommes donc limités aux transformations les plus intéressantes et les plus accessibles à l'expérience, et principalement à la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ qui est d'une certaine façon la plus importante puisqu'elle contrôle directement la phase α, stable à température ambiante. La transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ aux caractéristiques assez remarquables a été également l'objet d'une attention particulière. En étudiant les températures de transition et les cinétiques de réaction, on s'est efforcé de déterminer la nature de ces transformations : mécanisme par diffusion ou par cisaillement. L'emploi de différents procédés de purification comme la fusion de zone et l'électrodiffusion nous a permis de mettre en évidence l'influence de la pureté. Quelques aspects d'autres changements de phase ont été également précisés.

Malheureusement, la métallurgie du plutonium pose des problèmes très particuliers et très délicats, et bien des points dignes d'intérêt n'ont été abordés que superficiellement, en raison des difficultés expérimentales. Des questions purement techniques sont venues limiter le champ d'expériences réalisables. Ainsi le plutonium étant un émetteur α dangereux pour l'organisme, toute manipulation de ce métal suppose le travail en boîte à gants étanche ; il a fonc fallu mettre en oeuvre

un ensemble expérimental assez lourd et complexe. De plus, en raison de la facilité d'oxydation du plutonium et de sa grande réactivité avec la plupart des éléments, des appareils fonctionnant sous ultra vide ($\sim 10^{-8}$ à 10^{-9} torr) se sont révélés nécessaires pour les traitements à haute température (four de diffusion électrique) (microscope à platine chauffante). Avec des méthodes classiques comme l'analyse thermique, la dilatométrie, les mesures de résistivité, on a largement utilisé l'examen microscopique (aussi bien la métallographie que l'observation directe à chaud).

Notre exposé se divisera en quatre parties :

Chapitre I : Méthodes expérimentales. Méthodes d'examen et de purification.

Chapitre II : Caractères de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

Chapitre III : Rôle des contraintes dans la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Influence de la pureté.

Chapitre IV : Etude de quelques autres transformations. Transformation $\delta \longrightarrow \gamma$. Transformations intermédiaires.

CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1 - METHODES D'EXAMEN -

Dans bien des cas, l'aspect micrographique apporte des compléments indispensables à l'interprétation des résultats fournis par la dilatométrie, l'analyse thermique.... Nous ne nous attarderons pas à la description de ces méthodes classiques dont la seule originalité est leur adaptation au travail en boîte à gants. Par contre la métallographie du plutonium, encore dans l'enfance, a demandé un effort soutenu ; non seulement différentes techniques d'examen à température ordinaire ont été mises au point, mais on s'est attaché à développer l'observation directe des phénomènes à haute température à l'aide d'un microscope à platine chauffante.

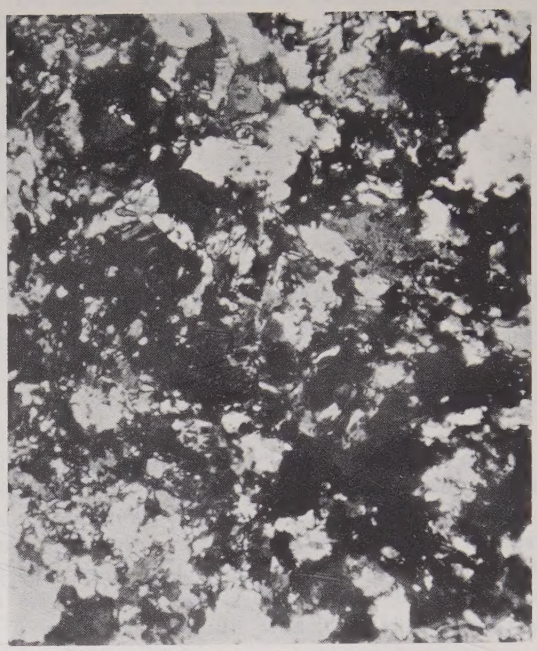
a) Métallographie du plutonium.

Puisqu'a priori, mise à part une vitesse d'oxydation bien plus grande, il y a de nombreuses ressemblances entre l'uranium et le plutonium, on a cherché à appliquer des méthodes ayant fait leurs preuves sur l'uranium, en améliorant et en modifiant les résultats déjà acquis sur le plutonium. Tout examen micrographique pose deux problèmes : la préparation de la surface et la révélation de la structure. La préparation de la surface se fait par polissage mécanique et électrolytique ; l'état de surface chimique de l'échantillon au sortir du bain de polissage conditionne alors étroitement l'efficacité des procédés d'attaque permettant de révéler la structure. Dans ce but, plusieurs techniques métallographiques ont été utilisées, que ce soient des méthodes purement optiques comme l'emploi de la lumière polarisée ou du contraste interférentiel, ou des méthodes d'attaque chimique, électrolytique ou thermique de la surface. On a étudié les caractéristiques de polissage et d'attaque de quelques bains, ainsi que les conditions d'examen en lumière polarisée. Des dépôts épitaxiques d'oxyde révélant la structure en lumière naturelle ont été formés par oxydation atmosphérique, chimique et anodique. Le détail de ces essais ayant été publié [3], nous insisterons seulement sur le point suivant : l'existence d'une sous-structure qui montre la parfaite identité du plutonium avec d'autres métaux possédant plusieurs variétés allotropiques.

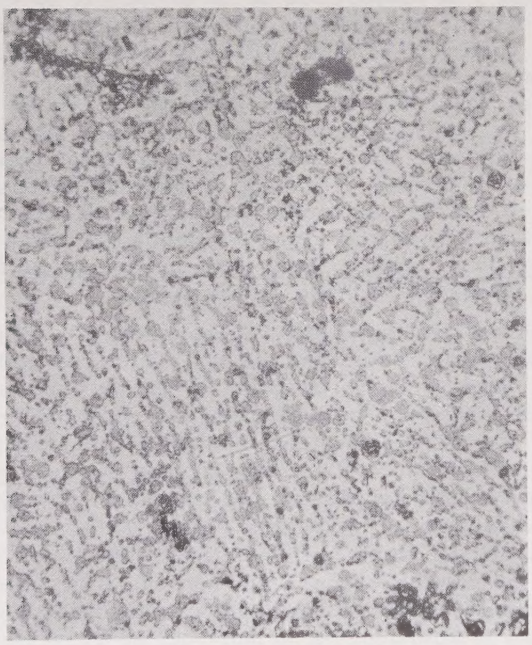
Pour le fer [4] comme pour l'uranium [5], la structure micrographique à température ambiante présente une hérédité, c'est-à-dire qu'elle conserve plus ou moins les vestiges des structures stables à haute température. Il est donc normal de retrouver cette particularité dans le cas du plutonium. L'application des résultats précédents nous a permis d'aborder ce problème dont la seule difficulté est due au nombre des phases en présence. Le rôle des différentes transformations allotropiques sur l'apparition de cette sous-structure a été déterminé ; il faut qu'il y ait passage des points de transformation $\varepsilon \longrightarrow \delta' \longrightarrow \delta$ (ou $\delta' \longrightarrow \delta$). La sous-structure superpose son réseau de précipités à celui des grains et sous-grains de la structure α, sans relation apparente (figure 1a et b) ; elle est créée par la polygonisation de la phase δ au passage des points de transition supérieurs, et a pour origine les tensions créées par le changement de volume à la transformation. Alors que la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ laisse une structure α fortement écrouie (figure 1b), la température plus élevée des changements de phase $\varepsilon \longrightarrow \delta' \longrightarrow \delta$ permet la diffusion des défauts qui se rassemblent pour former les parois de la sous-structure. Grâce à un procédé d'identification de l'hydrogène, on a examiné particulièrement le rôle de cette impureté dans ce mécanisme (figure 1a).

Un simple examen micrographique permet donc de tirer immédiatement un certain nombre d'indications sur l'histoire d'un échantillon. La grosseur des grains α donne une idée de la vitesse de passage du point de transition $\beta \longrightarrow \alpha$; l'existence d'une sous-structure montre s'il y a eu traitement thermique au-dessus de la phase δ, et de la taille des cellules de cette sous-structure, on peut déduire une valeur de la vitesse de passage $\varepsilon \longrightarrow \delta' \longrightarrow \delta$ (figures 1c et d). Après cet aperçu de l'influence des changements de phase sur la structure micrographique du plutonium, nous

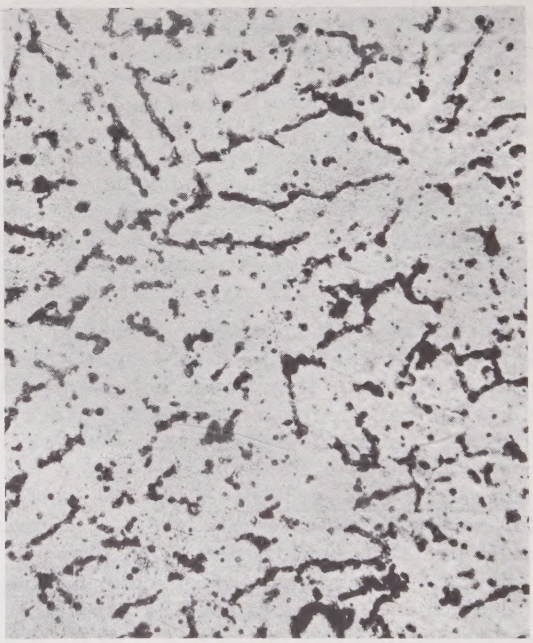
a) Précipitation de l'hydrogène dans le réseau de la sous-structure, × 200.



b) Même plage en lumière polarisée, les cellules de la sous-structure traversent les grains α sans discontinuité, × 200.



c) Trempe à l'huile, × 450.



d) Refroidissement lent, × 150.

Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des cellules.

Figure 1 - Sous structure de polygonisation de la phase δ.

dirons quelques mots sur le microscope à platine chauffante qui se révèlera comme un outil efficace, et bien souvent décisif, dans l'étude des transformations allotropiques.

b) Microscope à haute température.

L'observation directe d'une transformation constitue une source d'informations sur la nature et la cinétique de la transition. La facilité d'oxydation du Pu a exigé la construction d'un appareil fonctionnant en ultra vide ; la formation d'une couche superficielle d'oxyde aurait en effet masqué tout phénomène. La description de l'ensemble expérimental ayant déjà été faite [6] [7], nous nous limiterons à en donner les principales caractéristiques. Ce microscope à platine chauffante comprend trois parties : une enceinte contenant l'échantillon chauffé par rayonnement ou par bombardement électronique, un système de pompage par pompes à diffusion et pièges à azote liquide, un système optique avec objectif à grande distance focale (figure 2). L'ultra vide est obtenu par l'utilisation de joints métalliques en indium et en or ; le vide limite atteint quelques 10^{-9} torr. Pour les essais à très haute température (au voisinage de la fusion), toute réaction du plutonium avec l'atmosphère résiduelle est évitée au moyen d'un getter en titane que l'on évapore sur une paroi à la température de l'azote liquide.

Les possibilités de cet appareil se sont trouvées limitées par le phénomène suivant : le changement de volume très important au passage de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ laisse une surface très perturbée et impropre à un examen ultérieur (les microstructures des différentes phases viennent de plus se superposer les unes sur les autres). On s'est donc tourné vers des alliages stabilisés en phase β et δ pour l'étude de $\beta \rightleftharpoons \gamma$, et $\delta \rightleftharpoons \varepsilon$. En fondant l'échantillon sur la platine de façon à effacer toute trace des transitions antérieures, on a pu observer avec une précision raisonnable la succession $\varepsilon \longrightarrow \delta' \longrightarrow \delta \longrightarrow \gamma$ au refroidissement.

2 - METHODES DE PURIFICATION [8] -

L'étude micrographique décrite au paragraphe précédent nous a permis de constater la qualité assez médiocre du plutonium de pureté nucléaire courante (importance de la sous-structure polygonisée, présence de phases secondaires comme $PuFe_2$, précipités d'hydrures et de nitrures). Etant donné le rôle des concentrations en impuretés sur la cinétique et même la nature des transformations (par exemple 0,2 % en poids d'impuretés suffisent à éliminer la phase δ'), il était indispensable de disposer d'un plutonium assez pur pour ne pas modifier les phénomènes étudiés.

a) Fusion de zone.

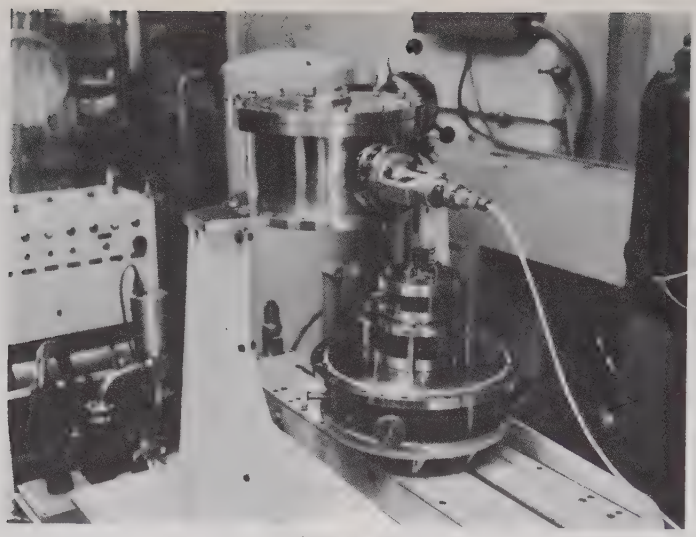
Dans les métaux, l'étape ultime de toute purification est la fusion de zone où la traversée répétée de l'échantillon par une zone fondue accumule aux deux extrémités les impuretés suivant leur solubilité. L'application de ce procédé au plutonium soulève un certain nombre de difficultés en raison de la forte réactivité et des propriétés physiques défavorables du Pu ; c'est pourquoi, on s'est tourné en premier lieu vers la fusion de zone horizontale, toute réaction avec le creuset étant évitée par l'emploi d'une lingotière de cuivre refroidie par une circulation d'eau. Ne disposant pas de plutonium électrolytique, nous avons ainsi obtenu un métal de pureté intermédiaire indispensable à toute purification ultérieure.

- Méthode expérimentale.

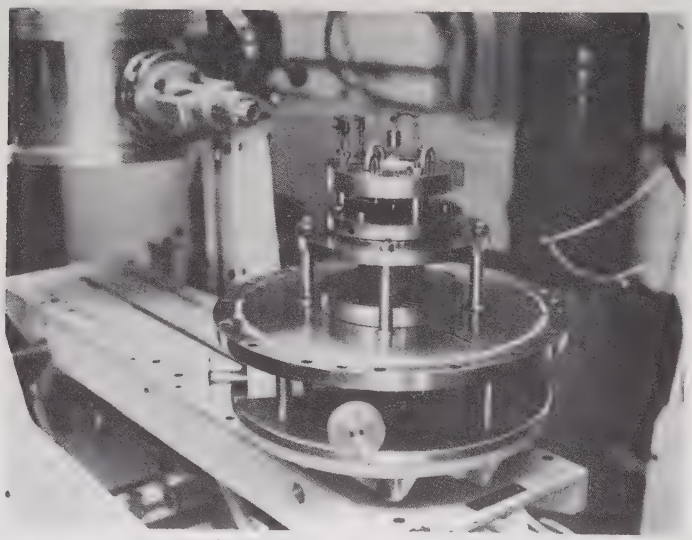
Une opération de fusion de zone met en jeu deux sortes de paramètres, paramètres de l'expérience (longueur du barreau, largeur de la zone, nombre de passages) et paramètres dépendant du métal lui-même. On définit alors le coefficient de séparation k comme le rapport de la concentration du soluté dans le solide à celle dans le liquide ; la valeur de k va dépendre des conditions de cristallisation (vitesse de déplacement de zone, diffusivité dans le liquide). La purification maximale est obtenue pour k = ko coefficient de séparation à l'équilibre. L'examen des diagrammes binaires d'équilibre peut donner ce coefficient ; le tableau 2 rassemble les valeurs de ko correspondant à différentes impuretés.

Tableau 2

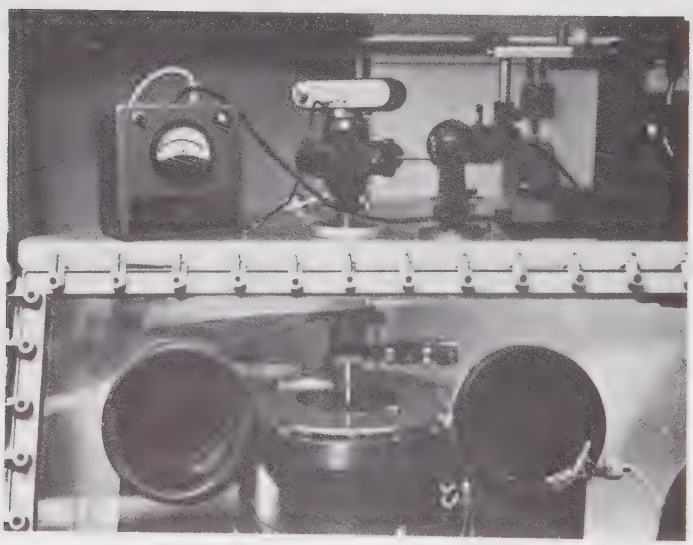
ko	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Si	Th	Ti	Zn	Zr
U	0,5	0,1	0,2	< 1	0,1		0,25	1,7	0,15	0,2	< 1	2,6		2
Pu	1,5	0,14	< 1	0,5	0,3	0,13	0,35	< 1	0,32		0,6	1,6	3,5	2,2



a) Enceinte.



b) Four et porte échantillon.



c) Système optique.

Figure 2 - Microscope à platine chauffante.

Il y a intérêt à s'approcher aussi près que possible de ko en jouant sur les conditions expérimentales et en particulier sur la vitesse de déplacement de la zone ; étant donné les caractéristiques du plutonium (faibles coefficients de diffusion en phase liquide), il ne faut pas espérer obtenir une bonne purification pour des vitesses de déplacement de la zone supérieures à un cm/h.

Les expériences ont été faites dans un four à bombardement électronique. La sole en cuivre est refroidie par une circulation d'eau ; une rigole longitudinale de 15 cm de long contient le barreau à purifier. Le balayage destiné à déplacer la zone du faisceau électronique se fait par déflexion magnétique ; un système d'avance automatique produit un déplacement angulaire constant du faisceau. Le principal inconvénient de cet appareil est de donner une zone fondue mal définie ; la présence du creuset entraîne une variation de la zone en profondeur, le balayage provoque une défocalisation du faisceau électronique aux extrémités. Par contre les courants de convection sont à l'origine d'une forte agitation de la zone liquide, ce qui améliore le coefficient de séparation ; il est également possible de surchauffer la zone liquide de façon à distiller les impuretés les plus volatiles.

- Solidification progressive.

Cette méthode consiste à solidifier un certain volume liquide en faisant progresser régulièrement l'interface de solidification ; c'est en quelque sorte l'étape élémentaire d'une cristallisation fractionnée. Son intérêt n'est pas seulement de déterminer la vitesse de solidification efficace, c'est-à-dire permettant une bonne séparation des impuretés ; c'est aussi un procédé applicable à de faibles quantités de matière, insuffisantes pour la fusion de zone. Le gain de temps est également considérable puisque la purification s'effectue en un seul passage. Le tableau 3 rassemble les résultats : le déplacement de B, Cr, Fe, Ni est très net, il y a une légère variation de Mg, Mn, Si. Le traitement a eu lieu à une vitesse de solidification de 8 mm/h, le vide se maintenant dans la gamme des 10^{-6} torr ; l'oxydation n'est pas excessive. L'examen micrographique des deux extrémités du lingot présente de fortes différences ; alors que la tête comporte peu d'inclusions, la queue possède un réseau dense de précipités qui caractérise la sous-structure du paragraphe précédent (figure 3).

Tableau 3

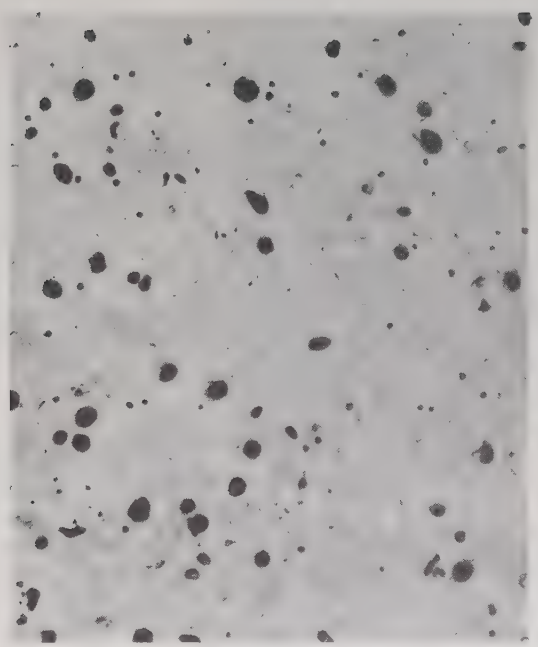
Analyse spectrographique en ppm (en poids)
Solidification progressive à la vitesse de 8 mm/h

	B	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si
Tête	< 0,1	100	25	25	150	60	< 3	30	5	50
Milieu	< 0,1	100	25	25	150	65	< 3	30	5	50
Queue	1	100	55	25	500	75	3	65	5	60
Partout	Ag 2	Al 20	Be < 5	Cd < 1	K < 50	Li < 1	Na ⩽ 50	P < 100	Sn < 5	Zn < 100

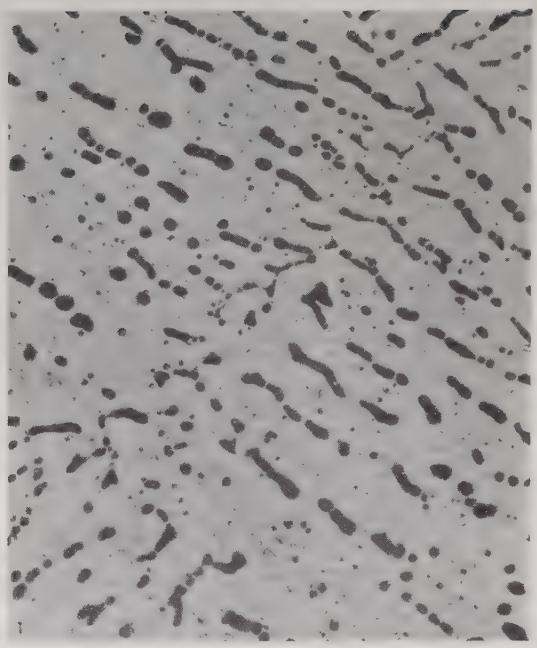
- Fusion de zone horizontale.

Dix passages ont été effectués à la vitesse de 15 mm/h (largeur de zone de l'ordre de 2 cm) (longueur du lingot 15 cm). Le tableau 4 montre que les déplacements sont très faibles. Ils intéressent seulement Cr, Fe, Mn, Ni, Zn (Zn est une impureté inverse, elle se rassemble en tête). Comme les résultats sont moins bons qu'en solidification progressive, l'essai a été repris à la vitesse de 8 mm/h pour un même nombre de passages (largeur de zone identique). Les analyses spectrographiques de prélèvements à intervalles réguliers le long du barreau sont consignés dans le tableau 5 ; en plus des impuretés précédentes dont les déplacements sont importants on observe le mouvement de Ag, B, Na, Si, Sn. Il y a trois impuretés "inverses" : Ag, Pb, Sn ; les diagrammes binaires correspondants ne sont pas connus mais le sens de déplacement de ces éléments permet d'en déduire qu'ils sont du type péritectique.

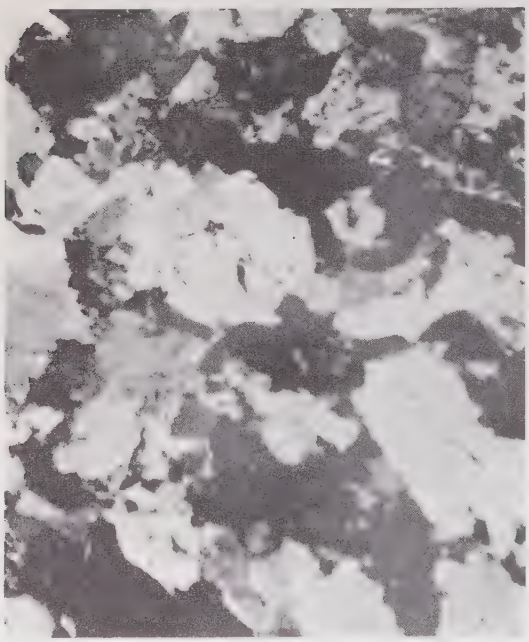
En comparant avec les teneurs initiales, on s'aperçoit qu'il y a distillation des impuretés les plus volatiles (Na, Mg, Mn) en raison de la surchauffe de la zone liquide (température superficielle de l'ordre de 1 000°C). Weidenbaum [9] a étudié les possibilités d'évaporation des impuretés dans le plutonium à 1 000°C : elles se limiteraient par ordre d'importance à Na, Mg, Li, K, Ca, Mn. D'une manière générale, il y a intérêt à atteindre une température aussi élevée que possible, compte



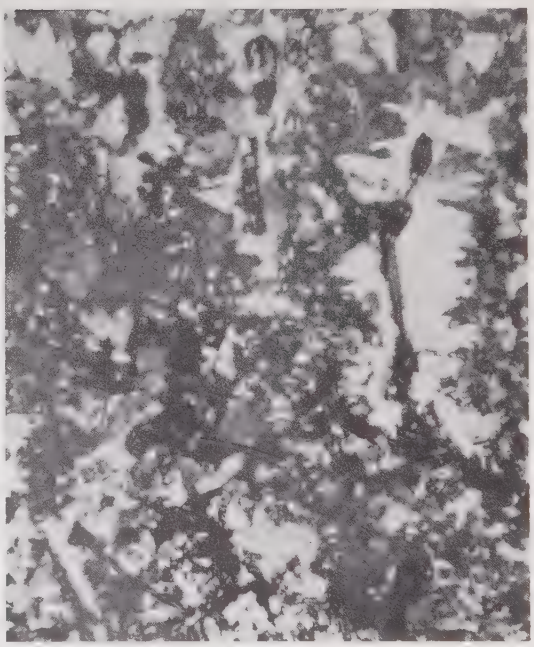
a) Tête du lingot, × 80.



b) Queue, sous-structure formée par des précipités de Pu_6Fe, × 80.



c) Tête (lumière polarisée), × 320.



d) Queue (lumière polarisée), la taille des grains est moindre, × 320.

Figure 3 - Solidification progressive à 8 mm/h.

Tableau 4

Fusion de zone horizontale à la vitesse de 15 mm/h (10 passages).

	Ag	B	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Zn
tête	5	< 0,1	5	100	300	200	10	150	35	350
queue	5	< 0,1	8	100	600	200	15	200	35	200
partout	Al 15	Ca 50	Cd < 1	Co < 5	Li < 1	Mo < 50	Na < 100	P < 100	Pb 15	Sn 5

Tableau 5

Fusion de zone horizontale à la vitesse de 8 mm/h (10 passages).

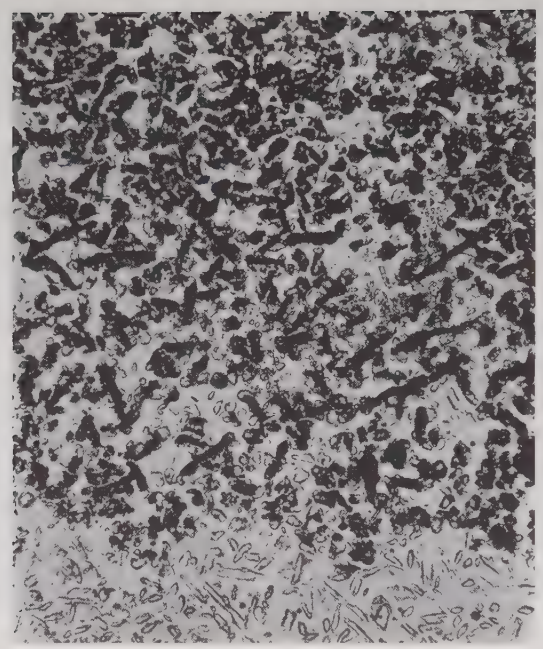
	Ag	B	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sn
tête	15	< 0,1	< 5	25	30	< 5	⩽ 50	120	25	< 5	10
1/5	5	< 0,1	< 5	50	60	< 5	⩽ 50	150	15	< 5	10
2/5	3	< 0,1	7	120	80	< 5	⩽ 50	200	8	5	5
3/5	3	0,2	10	150	80	< 5	⩽ 50	200	8	7	5
4/5	2	0,5	25	200	100	< 5	50	200	5	12	5
queue	1	1	35	250	100	< 5	100	200	< 5	15	5
partout	Al < 20	Be < 5	Cd < 1	Co < 5	Cu 65	Li < 1	K < 50	P < 100		Sb < 5	Zn < 100

teneurs initiales	Ag 5	B < 0,1	Cr 7	Fe 150	Mg 200	Mn 8	Na < 100	Ni 180	Si 10	Sn 5
	Al < 20	Be < 5	Cd < 1	Co < 5	Cu 80	Li < 1	K < 50	P < 100	Sb < 5	Zn 250

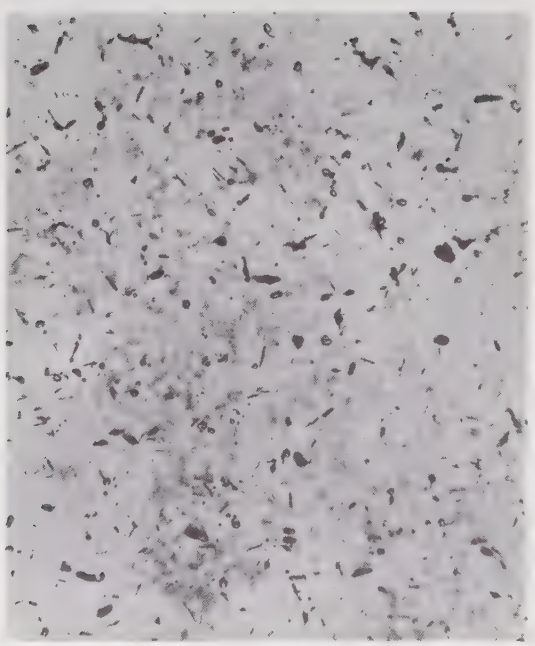
tenu des pertes de plutonium par évaporation (à 1 200°C, la tension de vapeur est de $1,5 \times 10^{-4}$ mm Hg) ; on améliore ainsi le rendement de la purification en augmentant l'agitation de la zone liquide par les courants de convection. Il faut remarquer enfin qu'il n'y a pas de contamination par le creuset, les analyses du cuivre ne montrant aucune variation anormale.

Pratiquement, à cette vitesse de 8 mm/h, les éléments dont le coefficient de séparation à l'équilibre est inférieur à 0,35 (pour ko < 1) se déplacent ; c'est-à-dire toutes les impuretés à forte teneur dans le plutonium, sauf Cu et Ca. La seule façon d'améliorer le procédé étant de diminuer la vitesse de déplacement de la zone, on a poursuivi les essais à la vitesse de 4 mm/h. Ainsi que le montre le tableau 6, l'efficacité du traitement se trouve nettement augmentée même pour un nombre de passages plus faible.

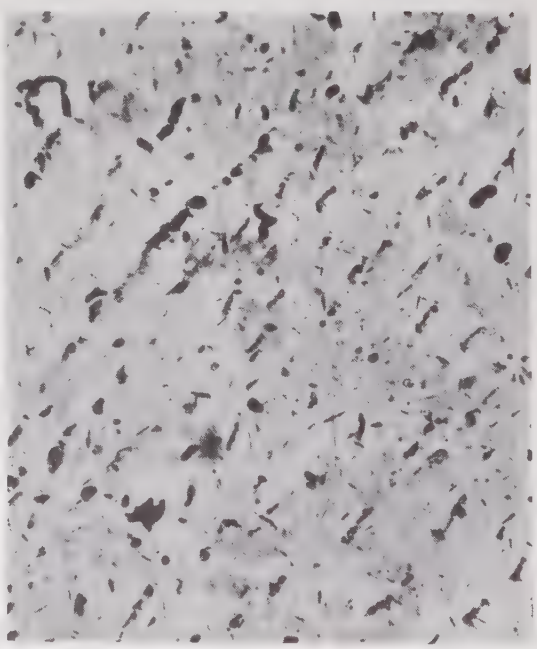
En résumé, la plupart des impuretés en concentration importante dans le plutonium (Fe, Ni, Cr, Si, Mg, Mn, Ca, Cu) se rassemblent en queue du lingot avec une rapidité qui dépend de leur coefficient de partage ; il y a quelques impuretés inverses (Ag, Al, Pb, Sn, C). Il ne semble pas que la ségrégation du carbone soit due à la fusion de zone mais à la décantation des carbures formés (il y a probablement réaction du plutonium liquide avec l'atmosphère résiduelle du four constituée principalement d'oxyde de carbone) ; les précipités se concentrent à l'interface de solidification sous l'effet des courants de convection et surnagent dans le liquide avant d'être pris dans le métal solidifié (figure 4a). Tous ces résultats sont en accord avec ceux de Tate et Anderson [10], qui ont mis en évidence le déplacement de Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Si (fusion de zone par induction dans un creuset de tantale carburé ou de thorine).



a) Les impuretés insolubles dans le liquide (carbures, oxydes), surnagent à la surface du lingot, × 80.



b) Tête : les impuretés insolubles en phase ε précipitent au passage liquide ⟶ ε, × 150.



c) Queue : formation d'une sous-structure au passage ε ⟶ δ' ⟶ δ, × 150.

Figure 4 - Fusion de zone horizontale (3 passages à la vitesse de 8 mm/h).

Tableau 6

Fusion de zone horizontale à la vitesse de 4 mm/h (4 passages).

	Ag	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Na	Ni	Pb	Si	Sn
Tête	30	< 10	3	5	< 15	< 20	< 50	35	10	< 5	6
Milieu	6	< 10	5	12	< 15	< 20	50	50	5	7	< 5
Queue	4	15	10	12	45	20	50	120	< 5	10	< 5

Partout	Al	B	Cd	K	Li	Mn	Ti	Zn
	< 20	< 0,1	< 1	< 50	< 5	< 2	< 50	< 80

Analyse spectrographique en ppm

Tête	150
Queue	60

Analyse du carbone

Au point de vue micrographique, la tête comporte peu d'inclusions, en dehors des carbures localisés à la surface de l'échantillon. Par contre la queue possède la sous-structure de polygonisation habituelle, la nature et l'importance des précipités dépendant des impuretés présentes (figure 4c). Ces examens montrent donc une migration sensible d'impuretés, ou insolubles dans le liquide, ou dont les limites de solubilité ont été atteintes lors du déplacement de la zone fondue, que ce soit en phase ε (figure 4b), ou en phase δ. On remarque que si les précipités forment un réseau de polygonisation de la phase δ après passage $\varepsilon \longrightarrow \delta' \longrightarrow \delta$, au contraire ce réseau n'apparaît pas après passage liquide $\longrightarrow \varepsilon$.

b) Electrodiffusion.

Le phénomène de diffusion des défauts ponctuels dans les métaux à l'état solide, sous l'action d'un champ électrique, a fait déjà l'objet de nombreuses recherches. Plusieurs théories récentes se sont attachées à calculer la résultante des forces produites par le champ électrique sur différents types de défauts (lacunes, interstitiels, substitutionnels), les difficultés principales étant d'évaluer les interactions entre ions et porteurs de charge, et de calculer la charge spécifique d'un ion dans un réseau métallique. On doit tenir compte du fait que les porteurs de charge transmettent une part de leur quantité de mouvement à ces défauts. Aussi un défaut est-il soumis à deux sortes de forces : des forces d'origine électrostatique et des forces d'entraînement dues aux collisions porteurs de charge-ions. Une mise au point théorique de la question a été publiée récemment [11].

La possibilité d'appliquer cette diffusion électrique à la purification des métaux n'a été exploitée que dans un domaine restreint. La purification par électrolyse à l'état solide a été réalisée pour la première fois sur l'yttrium [12], puis sur le cérium [13]. L'avantage d'opérer sur un barreau solide à l'abri de contaminations par un creuset et l'absence de complications expérimentales nous ont poussé à étudier cette méthode dans le cas du plutonium.

- Méthode expérimentale.

Le traitement de diffusion électrique consiste à faire passer un courant continu de forte intensité dans le métal qui s'échauffe par effet Joule. Le champ électrique est alors limité par la fusion du métal. On a utilisé un four prévu initialement pour fonctionner en fusion de zone flottante [14]. Le vide limite à froid est de 3×10^{-9} torr ; à 600°C, après une période de dégazage au départ (quelques 10^{-6} torr), le vide atteint la gamme des 10^{-7} torr au bout de quelques heures pour plafonner aux environs de 10^{-8} torr en fin d'expérience. L'oxydation reste très faible malgré la durée de la purification (100 à 200 heures).

Les électrodes (en cuivre) ne sont pas refroidies pour éviter la formation de gradients thermiques importants qui seraient la cause d'une diffusion thermique parasite. Comme la migration

des impuretés dépend de la structure cristalline, il est d'autre part préférable pour avoir des résultats cohérents de rester dans une même phase sur la majeure partie de l'échantillon. Dans ces conditions, le gradient thermique est de l'ordre de 10°/cm sur les trois quarts de la tige ; à l'endroit du serrage avec les électrodes, le plutonium est préservé de toute contamination par une feuille de tantale. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple au point le plus chaud de l'échantillon (c'est-à-dire au centre car le montage est symétrique). La soudure chaude est également protégée par une gaine de tantale. La précision de la mesure est estimée à 10°C. La puissance de chauffage est fournie par une alimentation de basse tension continue stabilisée à 1 %. Pour des traitements à une température inférieure ou égale à 550°C, le barreau est vertical ; au-dessus de 550°C, le fluage devient important et il est indispensable de poser la tige sur un support isolant (toute réaction du support avec le plutonium est évitée par une feuille de tantale).

- Résultats.

Pour étudier le facteur température sur la migration des impuretés, on a fait toute une série d'essais s'échelonnant de 50° en 50°C. L'efficacité du traitement augmente avec la température, quelle que soit la phase considérée. La meilleure purification est obtenue à 600°C (densité de courant de 300 A/cm² pour un barreau circulaire de 12 cm de long et de 4 mm de diamètre) ; les impuretés qui subissent des déplacements sont indiquées dans le tableau 7. L'effet sur quelques éléments non métalliques est donné dans le tableau 8 (dosage du carbone par analyse chimique). On peut comparer sur la figure 5 l'importance des précipités à la cathode et à l'anode , la présence de la sous-structure de polygonisation de la phase δ est en accord avec la température de traitement. Sur la micrographie 5c prise dans une région plus froide proche de l'anode, on est en phase δ et la sous-structure est absente, mais la formation de filaments d'impuretés alignés suivant les lignes de courant montre que la migration est encore réelle.

Tableau 7

	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Ti
Cathode	30	100	< 50	5	100	50
Milieu	40	180	< 50	7	250	75
Anode	60	300	60	10	300	200

Traitement en phase ε pendant 100 heures à 600°C.

Tableau 8

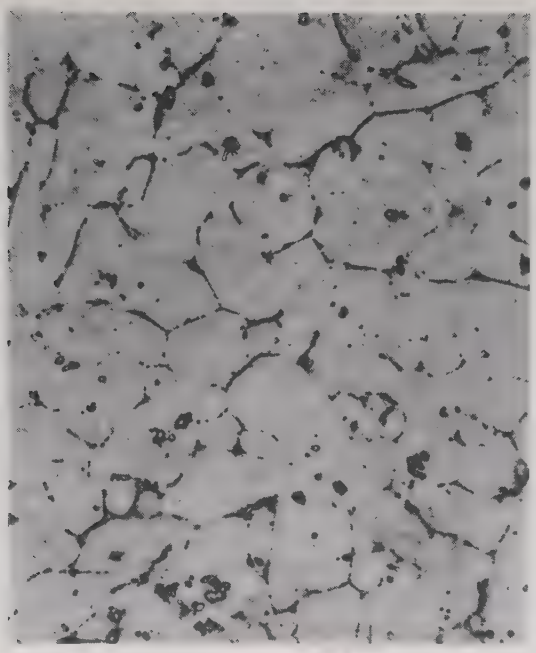
	B	C
Cathode	1	110
Anode	< 0,1	80

Déplacement des interstitiels après un traitement de 100 heures à 600°C.

Remarque : Les résultats très récents de R.H. Moore et al. [57] confirment le déplacement du fer vers l'anode en phase ε.

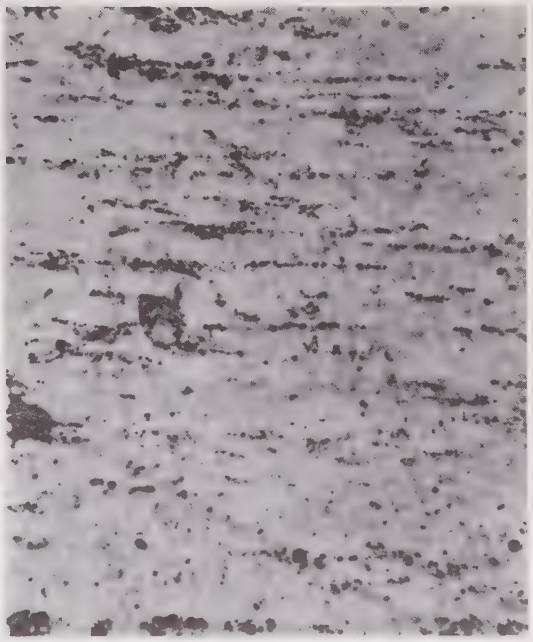
Pour compléter cette étude, la méthode de diffusion électrique a été appliquée à des alliages stabilisés. On a choisi comme éléments d'addition le titane en raison des déplacements importants observés précédemment, et l'aluminium pour obtenir quelques indications sur cet élément (dans les analyses précédentes, la concentration en Al était en dessous du seuil de sensibilité).

Un traitement à 600°C pendant 100 heures sur un alliage Pu-Ti à 3 a/% en titane conduit aux résultats du tableau 9 (densité de courant 280 A/cm²). L'échantillon étant très court (de l'ordre de



a) Cathode, × 320.

b) Anode : le réseau de la sous-structure est plus fourni, × 320.



c) Anode (phase δ) : filaments d'impuretés alignés dans le sens du courant, × 320.

Figure 5 - Electrodiffusion, traitement en phase ε (600°C, 100 heures).

Tableau 9

	Al	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Ti
Cathode	15	6	120	25	< 3	120	3 000
Anode	20	10	150	50	< 3	150	5 000

Traitement en phase ε à 600°C pendant 100 heures
d'un alliage Pu-Ti à 3 a/% en titane.

6 cm), les prises d'analyse sont assez rapprochées, ce qui explique les variations assez faibles entre l'anode et la cathode. Cependant, l'effet est bien marqué en métallographie (figure 6). Comme la purification a lieu en phase ε pour cette concentration et cette température, on retrouve à l'examen micrographique une sous-structure qui se présente sous deux aspects différents suivant l'extrémité considérée. A la cathode, le titane reste en solution et seule une oxydation superficielle permet de révéler la sous-structure (6a) ; par contre à l'anode où la teneur est plus forte, le titane précipite dans la sous-structure.

A la température de 600°C, l'alliage Pu-Al à 8 a/% en Al reste en phase δ. Le tableau 10 réunit les résultats de l'analyse spectrographique ; malheureusement l'analyse de l'aluminium n'a pu être effectuée. On voit cependant sur la figure 7 l'existence d'une migration importante d'Al le long du barreau, avec précipitation du composé Pu_3Al dont la densité augmente jusqu'à la région anodique.

Tableau 10

	B	Fe	Mg	Mn	Ni
Cathode	0,5	50	50	3	50
Milieu	0,5	90	60	4	70
Anode	0,1	130	60	5	100

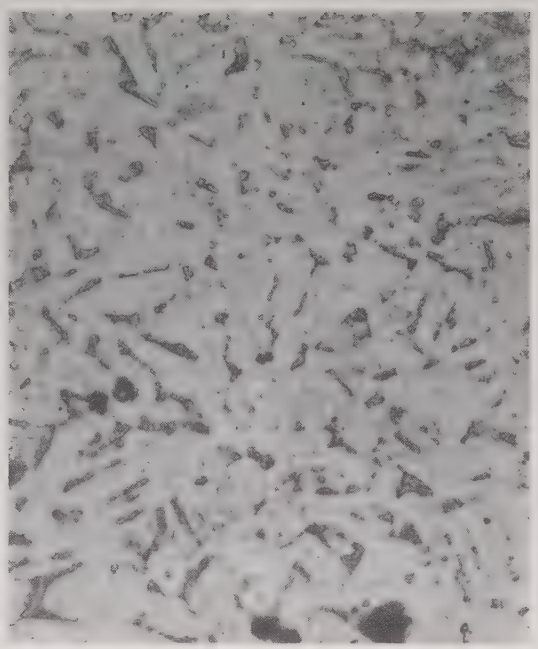
Traitement en phase δ à 600°C pendant 200 heures
d'un alliage Pu-Al à 8 a/% en aluminium.

- Discussion.

Dans la méthode de diffusion électrique, les éléments tels que Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti migrent vers l'anode, en phase δ comme en phase ε. L'effet est d'autant plus prononcé que la température est plus élevée, sans doute en raison de l'augmentation des coefficients de diffusion. Les impuretés en insertion (B, C) se déplacent en sens inverse, vers la cathode. La théorie de Bosvieux et Friedel [15] prévoit que la force agissante dans le cas des atomes interstitiels est indépendante de la valence de l'impureté : elle se réduit à une force d'entraînement dans le sens des porteurs de charge. Il y aurait donc pour le plutonium à haute température prédominance d'une conduction par trous positifs. On relie généralement le mode de conduction au signe de l'effet Hall ; l'accord semble bon puisque le coefficient de Hall est positif, du moins en phase δ [16].

En tant que procédé de purification, la séparation de certains éléments paraît plus faible que celle d'un traitement de fusion de zone effectué à faible vitesse (4 mm/h) même si on opère à une température aussi proche que possible de la fusion (ce sont d'ailleurs les mêmes impuretés qui se déplacent, en raison du rôle prédominant joué par le coefficient de diffusion). Il est probable que l'on atteint assez vite un état d'équilibre entre diffusion chimique, thermique et électrique. L'efficacité de la purification tend donc vers une limite, au-delà de laquelle une augmentation de la durée de traitement n'apporte aucune modification dans le gradient de concentration. Le grand intérêt de la méthode de diffusion électrique serait alors de l'associer à la fusion de zone. Il semble en effet

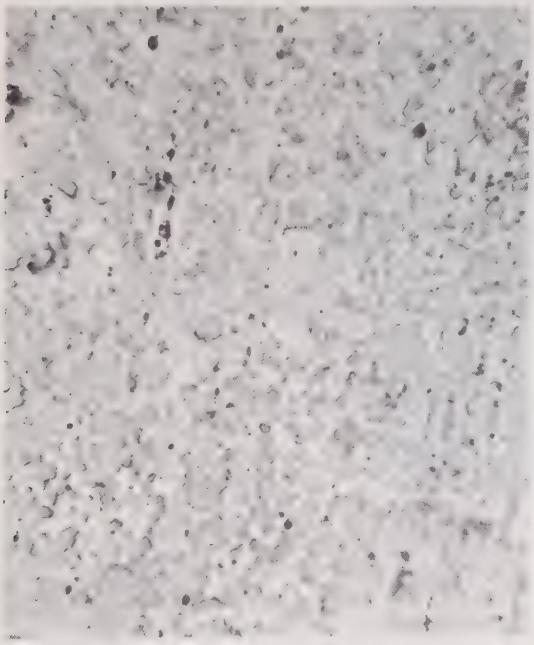
a) Cathode : on révèle le titane en solution par une oxydation superficielle, × 450.



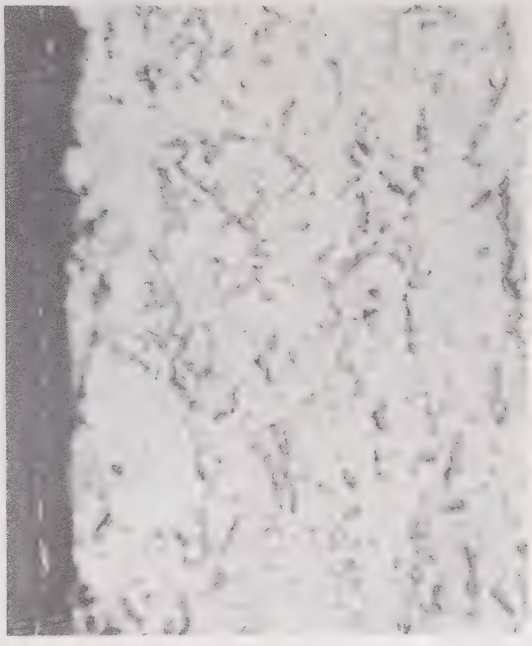
b) Anode : précipitation de titane dans la sous-structure, × 450.

Alliage Pu-Ti,
traitement en phase ε.

Figure 6 - Electrodiffusion.



a) Cathode : grains δ, × 80.



b) Anode : précipitation de Pu_3Al, plus prononcé suivant l'axe du courant, × 80.

Alliage Pu-Al,
traitement en phase δ.

Figure 7 - Electrodiffusion.

possible de tirer parti de cette combinaison en faisant tout simplement passer un courant continu de forte intensité au cours d'un passage de zone fondue ; en dehors de la migration des impuretés dans la partie solide, on doit s'attendre à un effet beaucoup plus marqué dans la zone liquide où les coefficients de diffusion sont nettement plus élevés. Ce genre de traitement n'est applicable que dans le cas de la fusion de zone flottante, ou de la fusion de zone horizontale dans un creuset réfractaire (pour des questions d'isolement électrique).

Comme l'emploi d'un creuset réfractaire est malheureusement à écarter en raison de la réactivité du plutonium, on s'est tourné vers la fusion de zone flottante qui semble idéale, puisque la zone fondue se maintient uniquement par la tension superficielle sans aucun contact extérieur ; toute contamination par le creuset ou l'atmosphère (ultra vide) est alors évitée. Le dispositif de bombardement électronique (et en particulier la tête de bombardement) utilisée avec succès sur l'uranium [17] [18] a été adapté au four de diffusion électrique. Une première étape a été la mesure de la tension superficielle du plutonium par la méthode de la goutte tombante [14]. La valeur obtenue, 550 dynes/cm à la température de fusion, est très inférieure à celle de l'uranium, pour une densité équivalente. La fusion de zone flottante du plutonium s'est révélée pour cette raison extrêmement délicate, la stabilité de la zone fondue dépendant du rapport de la tension superficielle à la densité du liquide ; d'après la relation d'Heywang [19], la hauteur d'une zone fondue stable est limitée à 5 mm pour le plutonium. D'autres difficultés proviennent de l'impossibilité de voir la zone (basse température de fusion), et de la déformation de la tige au cours du chauffage (effet des changements de volume au passage des transformations allotropiques). Une stabilité raisonnable a pu être obtenue sur des tiges de diamètre variant de 2 à 5 mm, ainsi que sur des tubes (épaisseur 2 mm, diamètre 6 mm) (figure 8). Mais en dépit d'une stabilisation très poussée du générateur de bombardement électronique, il n'a pas été possible d'obtenir un fonctionnement automatique de l'appareil, les fluctuations de la puissance de chauffage entraînant une trop forte variation de la hauteur de zone. Il a donc fallu abandonner cette méthode de purification, et toute idée de l'associer à la diffusion électrique, car la longueur des traitements met hors de question un contrôle visuel permanent.

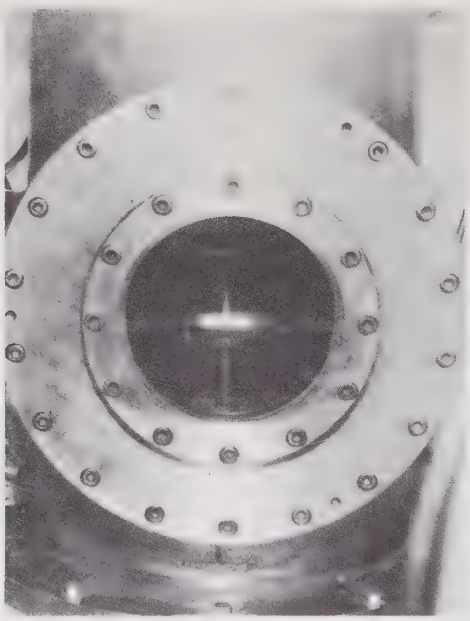


Figure 8 - Fusion de zone flottante.

c) Conclusion.

L'emploi successif de la fusion de zone horizontale et de l'électrodiffusion, et en particulier la répétition de plusieurs traitements de fusion de zone à faible vitesse (4 mm/h) nous a permis d'obtenir à partir d'un plutonium dont la concentration en impuretés est voisine de 2 000 p. p. m. en poids, un plutonium d'excellente pureté dont la teneur globale en impuretés est inférieure à 200 p. p. m. Le tableau 11 donne le détail des analyses ; on atteint pour la plupart des éléments le seuil de sensibilité. Les impuretés majeures restantes sont le carbone et le nickel ; les quantités relativement importantes de carbone sont dûes principalement à des contaminations au cours des traitements.

Tableau 11

Ag 3	Al < 20	B < 0,1	Ca < 10	Cd < 1	Cr 5	Cu 12	Fe < 20	K < 50	Li < 5
Mg <20	Mn < 2	Na < 50	Ni 35	Pb < 5	Si < 5	Sn < 5	Ti < 50	Zn < 80	C 50

Analyse spectrographique d'un plutonium purifié (ppm en poids)

En complément à ces analyses qui commencent à manquer de sensibilité à ce stade de la purification, on a cherché à vérifier la qualité du métal par un test purement métallurgique. L'examen micrographique se révèle inefficace car la plupart des impuretés restent en solution à cette concentration. Le critère le plus couramment admis est alors la température de recristallisation ; mais on est particulièrement gêné par la température de transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ très basse du plutonium. D'après les observations de L. Ianniello [20], il semble bien que la recristallisation pourrait débuter au voisinage de cette température de transition, mais le phénomène est trop peu visible pour être utilisable. La récente publication du diagramme de phase du plutonium en fonction de la pression [21] a apporté une solution simple à cette difficulté ; une augmentation de pression décale très fortement vers les hautes températures la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (400°C pour 35 kilobars). On a donc profité de cette caractéristique pour recristalliser le plutonium en phase α sous pression hydrostatique.

L'appareil utilisé est une presse à filer (puissance maximale 10 tonnes) dont on a modifié le coeur de façon à atteindre de hautes pressions (la boîte à gants est sous atmosphère d'argon purifié). La figure 9 donne un aspect schématique de la chambre de compression. Le talc a été choisi comme milieu transmetteur de la pression. Le principal défaut de ce montage simplifié est son système de chauffage par un four à résistance extérieur au coeur ; il permet cependant de monter jusqu'à 40 kilobars et 500°C.

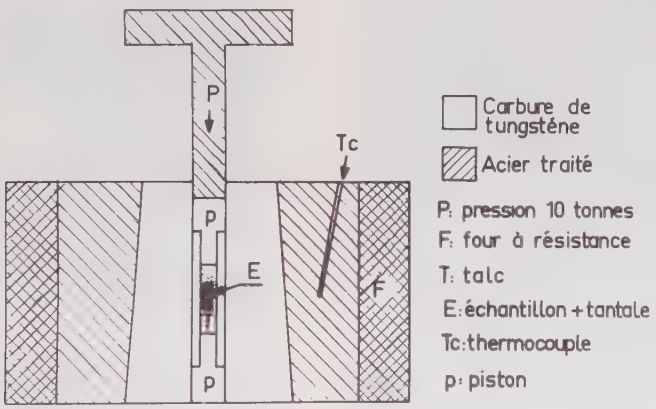
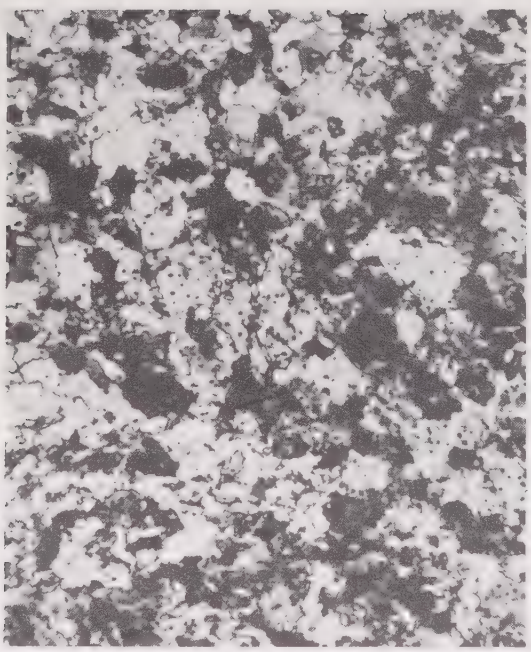


Figure 9 - Chambre de compression.

On a choisi pour température de recuit une valeur de 300°C qui donne une marge de sécurité suffisante en cas de variation accidentelle de la pression, et qui tient compte de la répartition non uniforme des isobares dans la chambre de compression. Dans ces conditions, pour stabiliser la phase α, la pression est appliquée dès le début du chauffage et maintenue au-dessus de 20 kilobars pendant toute la durée de l'expérience. Des échantillons de différente pureté ont été soumis au traitement standard de 5 heures à 300°C. Ils sont bruts de filage et n'ont subi aucun écrouissage (le filage se fait en phase β) ; l'aspect déchiqueté des grains montre que les contraintes internes dues au changement de phase $\beta \longrightarrow \alpha$ laissent la phase α assez écrouie pour provoquer la recris-

a) Au départ, les grains α sont fortement déformés par le passage β ⟶ α, × 150.



b) Plutonium à 1 000 p.p.m. : traitement de 5h. à 300°C, × 150.

c) Plutonium à 200 p.p.m. (même traitement) : croissance primaire, × 150.

Figure 10 - Recristallisation sous pression hydrostatique (25 kbars).

tallisation. On constate sur la figure 10 que seul le plutonium de haute pureté présente une croissance de grains primaire importante.

L'efficacité de la purification est également montrée par une mesure de la résistivité résiduelle ; le rapport des résistances à la température ambiante et à 10°K est égal à 6,85, au lieu d'une valeur voisine de 4 pour le plutonium de pureté nucléaire courante.

CHAPITRE II

CARACTÈRES DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightleftharpoons \beta$

Il serait facile de résoudre le problème du mécanisme d'une transformation allotropique s'il était possible d'observer à l'échelle atomique la formation et la croissance de la nouvelle phase. Malheureusement on doit avoir recours à des mesures indirectes. L'examen microscopique avec platine chauffante permet la description des phénomènes, l'analyse aux rayons X peut révéler l'existence de relations cristallographiques entre les différentes phases. En général la transformation globale est étudiée à l'aide de méthodes destinées avant tout à mettre en évidence le point de transition (dilatométrie, analyse thermique, résistivité). De l'interprétation des renseignements obtenus, il faut déduire un mécanisme possible ; mais il est souvent difficile de lever toute ambiguïté et d'établir une distinction nette entre transformation par diffusion ou par cisaillement. Même dans les cas plus classiques de l'étain ou de l'uranium, il y a encore sujet à discussion [22] [23].

La chaleur de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est très élevée (elle est de l'ordre de 1 000 cal/mole) [24] [25] ; le changement de volume est particulièrement important, environ 9 % [26] [27]. Il y a une très forte hystérésis entre les températures de transformation au chauffage et au refroidissement (une cinquantaine de degrés pour une vitesse de 300°/h). La réaction est extrêmement lente au voisinage de l'équilibre ; aussi J.D. Hill a-t-il estimé par extrapolation cette température d'équilibre T_E à 112° ± 1°C [1].

1 - TRANSFORMATION $\alpha \longrightarrow \beta$ -

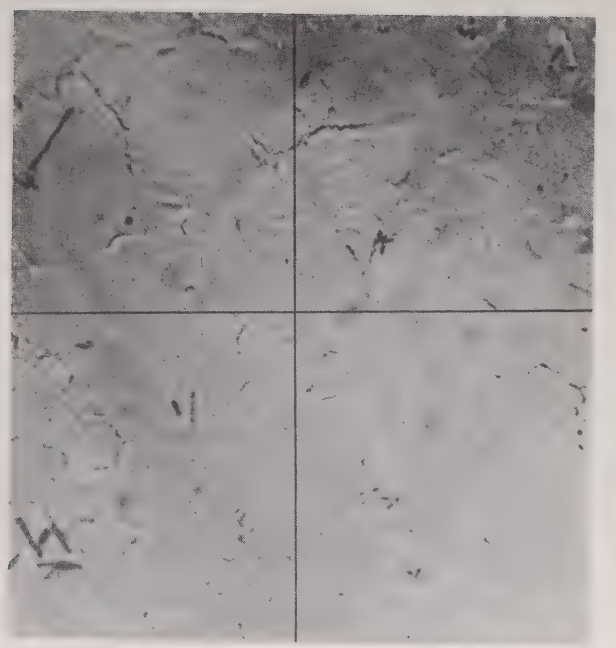
a) Description [7].

Le développement de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ apparaît sur la figure 11, elle est observée au microscope à platine chauffante sur une surface polie de l'échantillon. C'est une transformation typique par germination et croissance : il y a formation d'un certain nombre de germes qui croissent de façon anisotrope (la réaction démarre au voisinage de la température d'équilibre, vers 114°C). La croissance se ralentit au bout de quelques temps, les germes atteignant une taille limite fonction de la pureté. En dessous de 122°C, la transformation reste incomplète, et seule une augmentation de température permet la reprise de la réaction ; au-dessus de 122°C, la transformation s'effectue complètement de façon isotherme (figure 12).

On remarque que la germination se fait préférentiellement aux défauts du réseau cristallin (joints de grain, impuretés, trous). La croissance du germe se poursuit facilement à l'intérieur du grain, mais elle est souvent bloquée par les joints de grain. Cet obstacle créé par les joints de grain entraîne une variation de la germination et de la croissance de la phase β suivant la taille des grains α ; sur un métal dont les grains sont petits, le nombre de germes est important mais la croissance faible (figure 13).

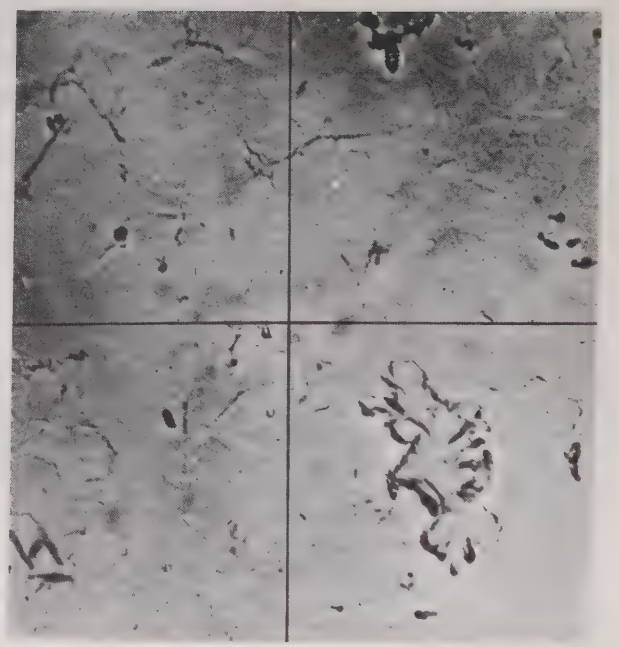
Le changement de volume à la transformation est à l'origine d'une forte déformation plastique de la phase β, tandis que la phase α dont les propriétés mécaniques sont moins bonnes reste inchangée. Ce n'est pas que les mécanismes de déformation de la phase α soient en nombre insuffisant, mais il n'y a guère en pratique qu'un seul système de glissement prépondérant [29] [30]. Par contre la phase β se déforme par un mécanisme fort analogue au fluage, avec quelques régions maclées. A la fin de la transformation, la surface est très perturbée et devient inexploitable pour l'observation des transformations ultérieures.

Il ressort de ces premiers résultats que la cinétique de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ présente une caractéristique bien particulière : la transformation peut être complète ou incomplète suivant la température. L'existence de contraintes créées par le changement de volume a été également

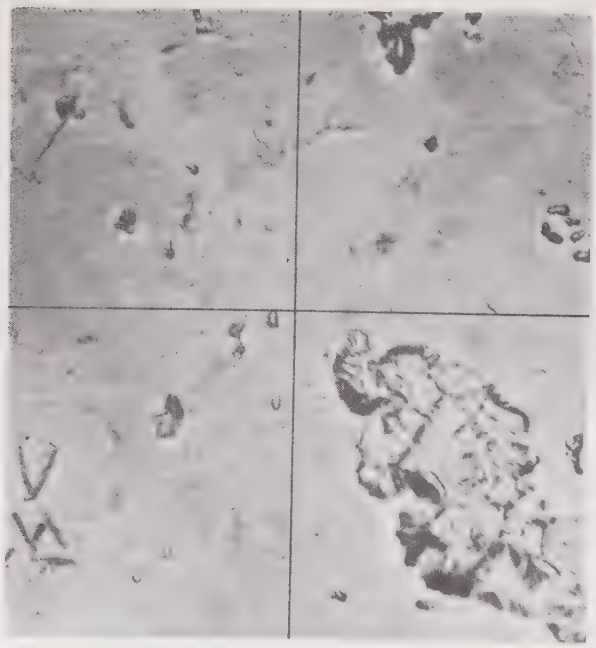


× 200

a) 110°C, phase α.

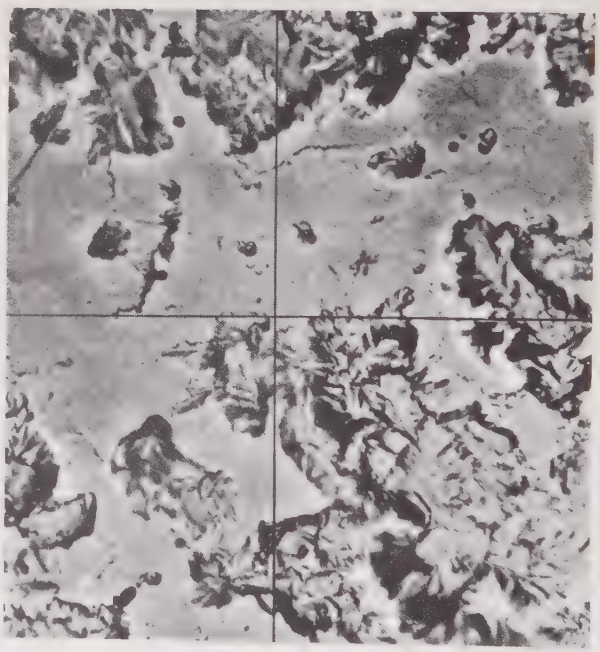


b) 114°C, début de la transformation.



× 200

c) 114°C, germination aux défauts du réseau cristallin.



d) 122°C, α + β, forte déformation plastique de la phase β.

Figure 11 - Transformation α ⟶ β à la platine chauffante.

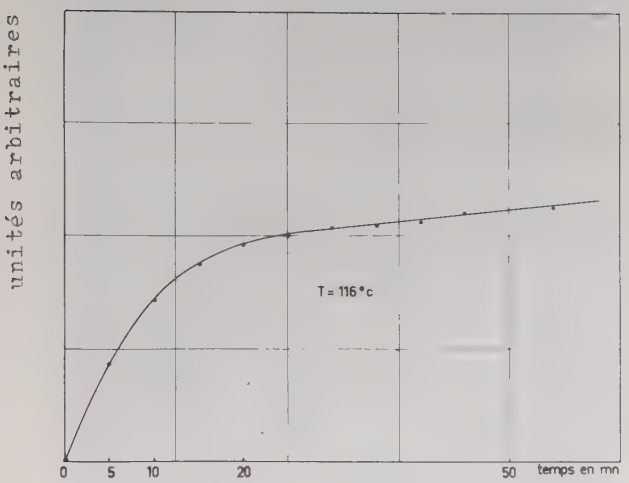


Figure 12 - Courbe de croissance d'un germe β dans une matrice α.

Transformation α ⟶ β complète au-dessus de 122°C.

La surface est inexploitable pour l'observation des transformations suivantes. × 200

mis en évidence par la déformation de la phase β. Une étude plus approfondie va nous permettre de voir quel est le rôle de ces contraintes sur la cinétique de la transformation.

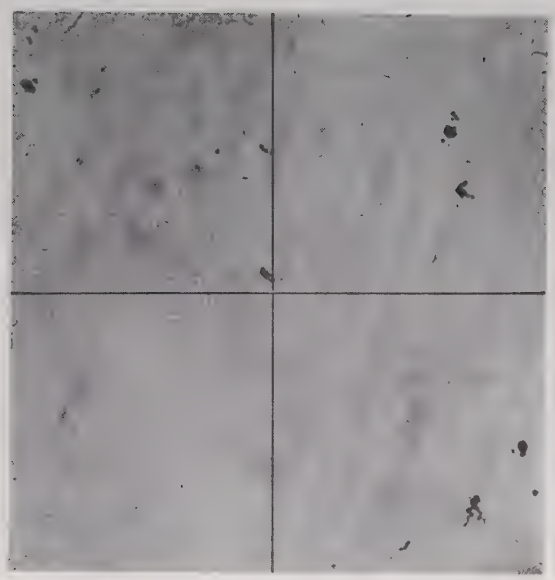
b) Cinétique de la transformation α ⟶ β [31].

A condition de négliger l'influence de la surface d'examen sur la transformation, des mesures de superficie sur les micrographies prises à la platine chauffante peuvent nous donner la fraction de phase transformée x en fonction du temps t ; les courbes isothermes correspondantes ont été tracées, la figure 14 représente les transformées semi-logarithmiques reliant le taux d'avancement de la transformation 1 − x au temps. De toutes les relations possibles interprétant la cinétique d'une réaction, l'équation d'Avrami est la plus générale :

$$1 - x = \exp - (kt)^n$$

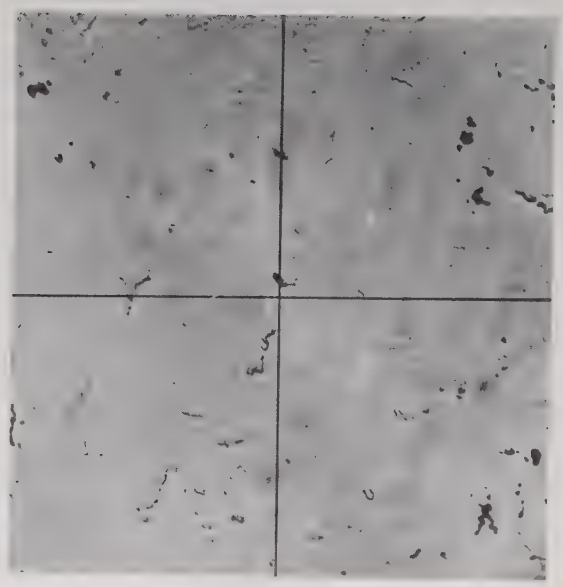
$$\log\left(\text{Log}\ \frac{1}{1-x}\right) = n \log t + n \log k \qquad (1)$$

En portant $\log\left(\text{Log}\ \frac{1}{1-x}\right)$ en fonction de log t, on doit donc obtenir des droites de pente n ; la valeur de n dépend de la vitesse de germination et de croissance. Pour n = 4, la vitesse de germination et la vitesse de croissance sont constantes au cours du temps ; pour n = 3, la germination n'a lieu qu'au début de la transformation, et la croissance se poursuit alors à partir des germes existants avec une vitesse constante (la cinétique ne dépend que de la vitesse de croissance) ; quand n = 1, la cinétique est uniquement déterminée par la vitesse de germination (constante au cours du temps), chaque germe ne dépassant pas une taille limite [22] (k est alors égal au volume limite des germes multiplié par leur vitesse de formation). Suivant les observations à la platine chauffante montrant une croissance limitée des germes, c'est ce dernier cas qui correspondrait le mieux à la transformation α ⟶ β. En traçant les courbes expérimentales, on trouve cependant pour n (figure 14b) une valeur de l'ordre de 1,7 qui ne correspond à aucun des mécanismes précédents. En conséquence, les valeurs d'énergie d'activation qui peuvent être déduites de ces résultats ont une signification physique qui nous échappe.

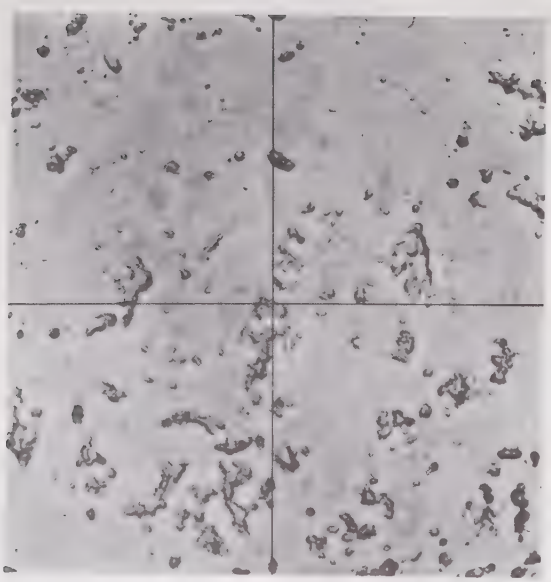


30°C, phase α.

× 200

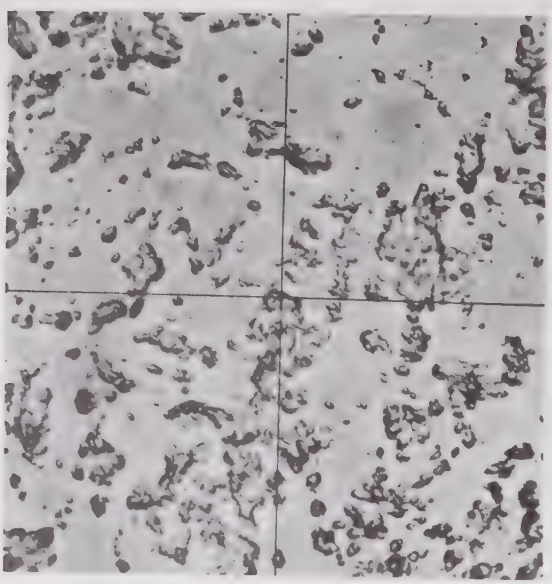


115°C, début α ⟶ β.



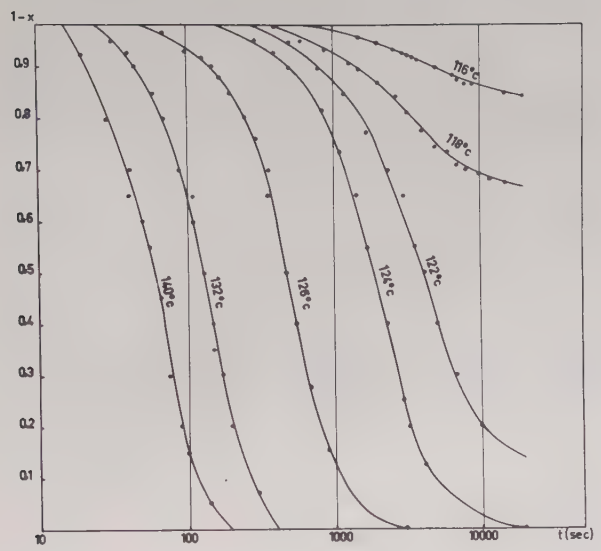
119°C, α + β, faible croissance.

× 200

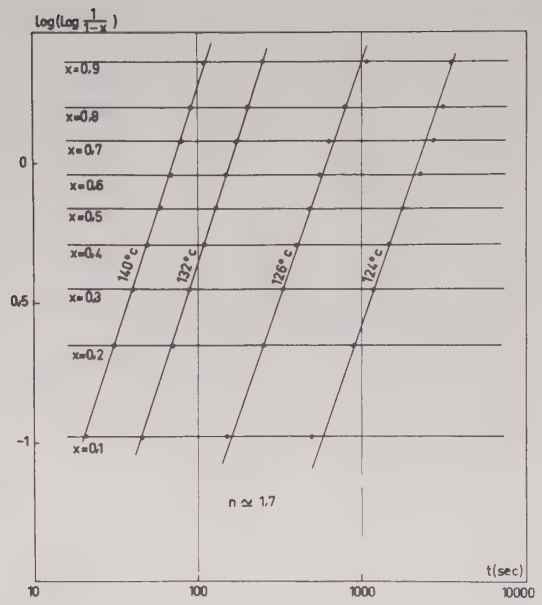


121°C, α + β.

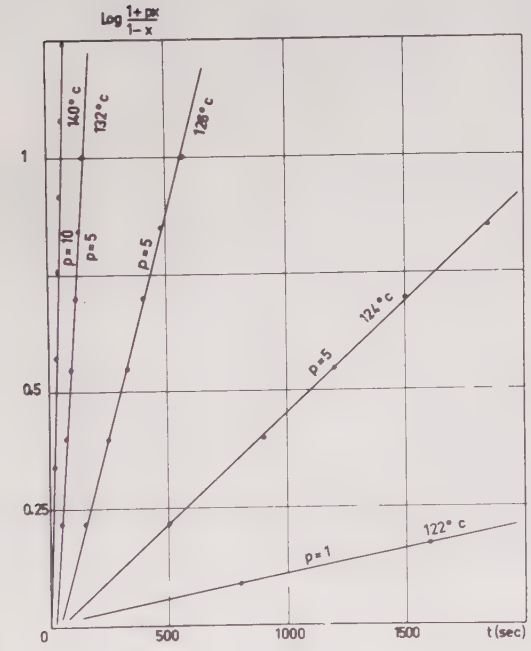
Figure 13 - Transformation α ⟶ β.



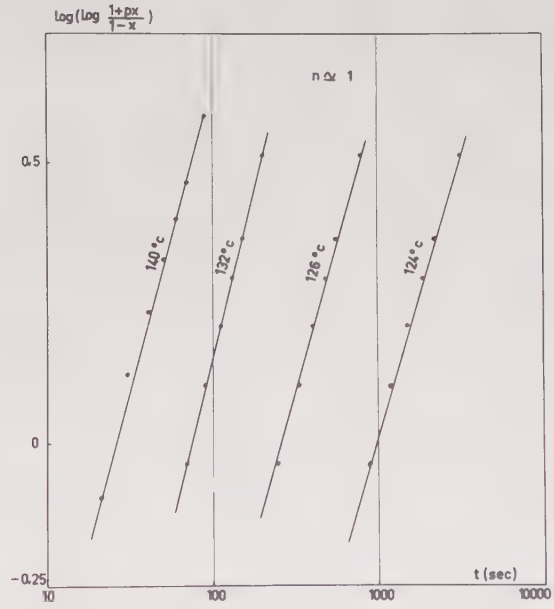
a) Courbes de transformation isotherme.



b) Transformées logarithmiques.



c) Détermination du coefficient p pour chaque isotherme.



d) En tenant compte des contraintes, la pente des isothermes est voisine de 1 dans une représentation logarithmique.

Figure 14 - Cinétique de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$.

Il faut donc trouver un mécanisme qui tienne compte de la valeur de n, et qui explique également le blocage de la transformation en dessous de 122°C (figure 14a). L'effet des contraintes créées par le changement de volume va nous permettre d'interpréter la cinétique de la réaction.

On a repris dans ce but un calcul de W.G. Burgers et L.J. Groen sur la cinétique de transformation de l'étain [22]. On doit s'attendre dans ce cas à une certaine ressemblance entre le plutonium et l'étain, en raison de leur bas point de transition et leur fort changement de volume (conditions nécessaires pour la création et le maintien de contraintes importantes). Pour n = 1, l'équation (1) s'écrit :

$$\frac{1}{1-x}\frac{dx}{dt} = k$$

(k proportionnel à la vitesse de germination).

On exprime que la vitesse de germination apparente varie avec les contraintes au cours de la transformation en remplaçant la constante k par un terme de la forme k(1 + px) ; pour p > 0, on a une germination induite par les contraintes en plus de la germination normale, pour p < 0, la germination est ralentie :

$$\frac{1}{1-x}\frac{dx}{dt} = k(1+px)$$

$$\text{Log}\frac{1+px}{1-x} = Kt \qquad (2)$$

avec K = k(1 + p)

En portant $\text{Log}\frac{1+px}{1-x}$ en fonction de t, on doit obtenir des droites de pente K, ce qui permet de déterminer p par approximation pour chaque température (figure 14c) ; on remarque que les isothermes passent approximativement par l'origine ; l'effet des contraintes est immédiat, dès le départ de la réaction. En dessous de 122°C, p est négatif, les contraintes bloquent la transformation qui s'arrête quand la fraction transformée x est telle que x = − 1/p (la vitesse de germination apparente est alors nulle). Au-dessus de 122°C, p est positif et augmente avec la température, ce qui signifie que les contraintes accélèrent la cinétique d'autant plus que la température s'élève.

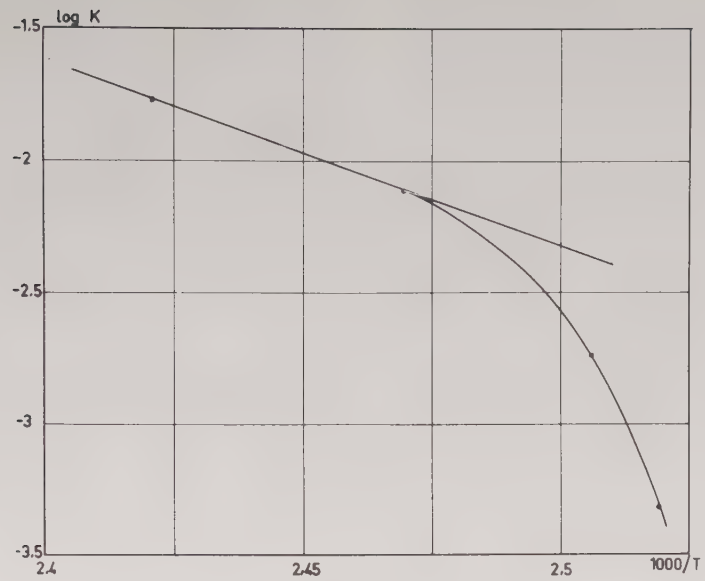
En traçant $\log\left(\text{Log}\frac{1+px}{1-x}\right)$ en fonction de log t, on vérifie que la pente des isothermes est bien égale à 1 (figure 14d). L'énergie d'activation que l'on pourra en déduire est donc une énergie d'activation pour la germination. Le volume des germes étant à peu près indépendant de T pour la gamme de température étudiée, on l'obtient en portant log K en fonction de 1/T (K proportionnel à la vitesse de germination) ; il en est de même si l'on représente log 1/t en fonction de 1/T, t désignant les temps au bout desquels un certain pourcentage de la transformation s'est effectué. Les pentes de ces courbes sont égales à − Q/R (Q énergie d'activation de germination, R constante des gaz parfaits) ; ces courbes (figures 15a et b) sont superposables, mais elles ne présentent pas partie linéaire qu'à une température supérieure à 130°C. Ce résultat n'a rien de surprenant car l'on sait que l'énergie d'activation pour la germination varie beaucoup au voisinage de la température d'équilibre. La valeur correspondant aux températures élevées est de l'ordre de 33 KC/mole.

Le caractère athermique de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ s'explique donc bien par la présence de contraintes internes au changement de phase. Mais il reste à préciser la nature de ces contraintes, à calculer leur valeur approximative. Des essais de cyclage thermique autour de la température de transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ va nous donner l'occasion d'aborder ce problème.

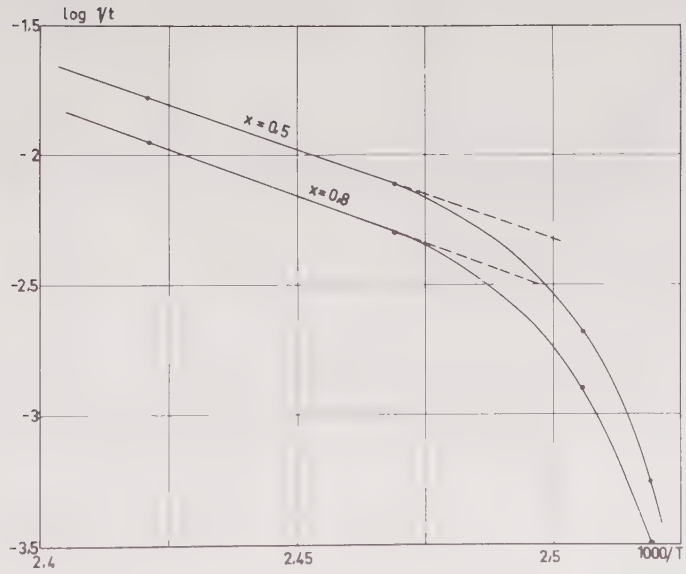
c) Température de transition $\alpha \longrightarrow \beta$. Cyclage thermique [32].

- Résultats expérimentaux.

Ils ont été obtenus par analyse thermique différentielle. L'appareil utilisé est analogue à celui décrit par R. Pascard [25] [33] ; le four est sous argon purifié. Le plutonium est de pureté nucléaire courante, brut de coulée au départ. La précision des mesures de température est d'un demi degré en valeur absolue, et de 0°2 en valeur relative. La vitesse de chauffe est restée constante dans toutes les expériences (300°/h). Comme l'a remarqué R. Pascard, les courbes d'analyse thermique différentielle font apparaître une période de démarrage progressif et une période où la vitesse de réaction est notable ; il leur correspond une température de début de transformation T_D là



a) Relation entre le coefficient K et la température de transformation.



b) Relation entre le temps nécessaire pour obtenir différents taux de transformation et la température de transformation.

Figure 15 - Détermination de l'énergie d'activation pour $\alpha \longrightarrow \beta$.

où il y a un décrochement marqué et une température de transformation active T déterminée par extrapolation. Sur la figure 16a on voit que le pic de transformation active est précédé par un pied ; après avoir manifestement commencée en T_D = 112°C, la transformation se bloque et ne repart qu'après une certaine élévation de température en T = 128°5 C. On constate donc l'existence d'une période d'induction s'étalant sur un domaine de température voisin de 15° (période d'induction définie par la quantité $T - T_D$).

L'allure des courbes au 2ème cycle et aux suivants est complètement différente (figure 16), le pied observé à la première transformation a disparu, il est remplacé par un arrondi progressif qui s'étend de T_D à T. La température de début de transformation T_D ne varie que légèrement autour de la température d'équilibre T_E (le repérage de T_D manque de sensibilité). L'écart $(T - T_D)$ reste pratiquement constant, de l'ordre de 15°C. Le tableau 12 rassemble les différents résultats.

Tableau 12

Cycle	T_D	T	Hystérésis
1	112	128,5	16,5
2	116	130,5	14,5
3	116	131,5	15,5
4	115	132	17
5	116,5	130,5	14
6	114	128,5	14,5
7	117	132	15

En définitive on constate l'existence de deux périodes de transformation, ce qui est en accord avec les conclusions des paragraphes précédents. Le cyclage thermique n'a aucun effet sur la température de transformation, que ce soient T_D ou T, par contre il modifie la cinétique de la période d'induction.

- Interprétation.

On sait que la variation d'énergie libre nécessaire pour former un germe sphérique de rayon r est la somme de plusieurs termes : la variation d'énergie libre dûe à la transformation, l'énergie de surface nécessaire à la création de l'interface, le travail de déformation dû à la variation de volume au cours du changement de phase :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\,\pi r^3 L\,\frac{T_E - T}{T_E} + 4\,\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\,\pi r^3 P\,dv \qquad (3)$$

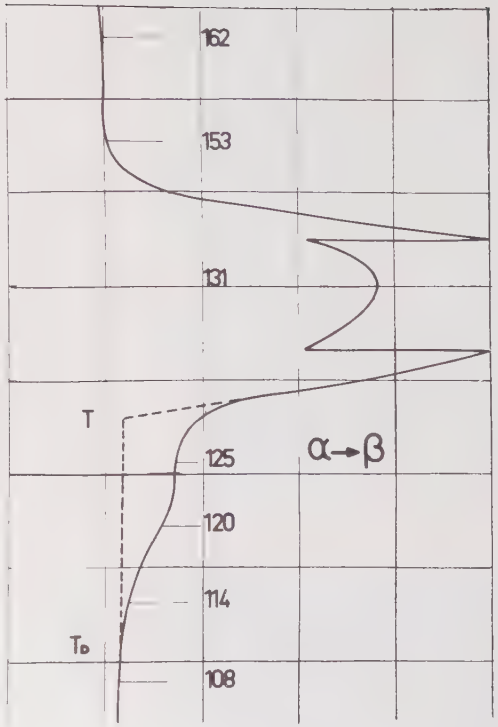
Cette quantité détermine l'importance de l'hystérésis, c'est-à-dire la différence entre la température d'équilibre T_E et la température de transformation active T. Quel peut être la valeur de P dans le cas du plutonium ? Un calcul analogue à celui de Lehr (pour le fer et l'uranium) permet de donner une évaluation approximative de cette pression hydrostatique P [34]. On obtient :

$$P = \frac{E}{3}\,\frac{dv}{v}\,\frac{1}{1 - 2\sigma} \qquad (4)$$

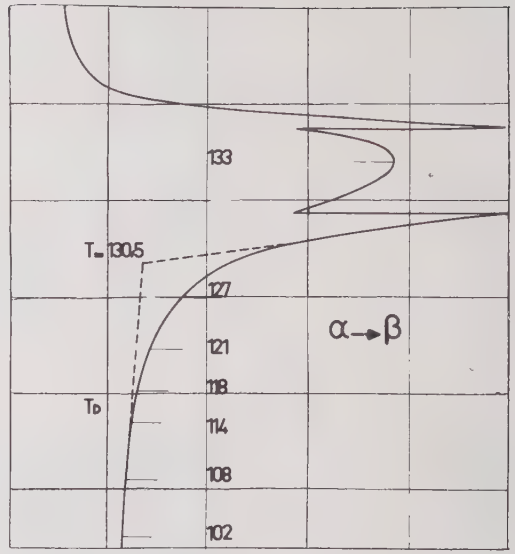
σ coefficient de Poisson
E module d'Young de la phase β

(le détail de ces calculs est donné dans l'annexe).

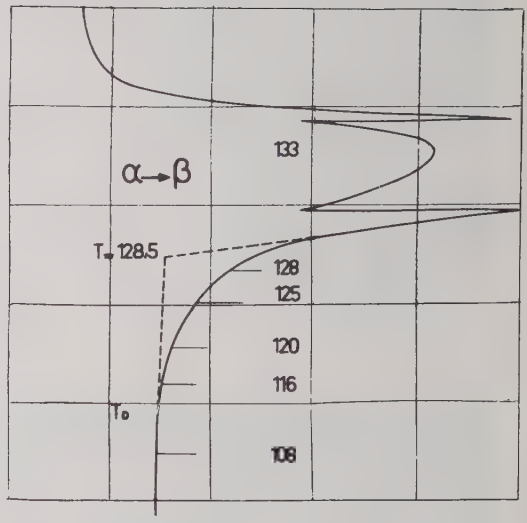
Avec les valeurs publiées [35] [36], la pression s'élève à 100 Kg/mm². Les Contraintes normales et tangentielles ayant pour valeur σ_r et σ_t (voir annexe), il y aura déformation plastique si $(\sigma_t - \sigma_r)$ est supérieur à Y (Y limite élastique du matériau) [37] [38]. Comme la limite élastique du plutonium β est égale à 15 Kg/mm² au voisinage de la température d'équilibre, il s'ensuit que les contraintes doivent être relâchées par déformation plastique de la phase β. C'est d'ailleurs ce que l'on observe au microscope à platine chauffante. La pression maximale sera donc limitée par les propriétés mécaniques de la phase β. Elle va déplacer la température de transition suivant la formule de Clapeyron



a) Courbe d'analyse thermique différentielle de la 1ère transformation.
T_D température de début de transformation,
T température de transformation active.
T_D T période d'induction.



b) 2ème cycle
disparition du pied, période d'induction. arrondie.



c) 6ème cycle
pas de variation dans la forme de la courbe.

Figure 16 - Effet du cyclage thermique sur la température de transition $\alpha \longrightarrow \beta$.

$$dT = \frac{T}{L} dVdP \quad (L \text{ chaleur de transformation}) \qquad (5)$$

Ce qui donne une variation de l'ordre de 14°C, en excellent accord avec l'expérience.

Les remarques précédentes permettent d'expliquer pourquoi la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ ne se développe normalement qu'à la température de transformation active : il lui faut acquérir une énergie libre suffisante pour former des germes en dépit des contraintes de transformation. Mais on ne voit pas comment cette réaction peut alors démarrer partiellement au voisinage de la température d'équilibre (à la température T_D) ; les raisons de la modification de la cinétique au cours du cyclage nous échappent également. Puisque les traitements thermiques différents subis par l'échantillon après passage en phase β (brut de coulée ou cyclé) semblent jouer un rôle important, il est nécessaire de passer à l'étude de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ avant d'avancer toute hypothèse.

2 - TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \alpha$ -

a) Description [7].

On a vu au microscope à platine chauffante que la surface devenait inobservable après le passage de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$. Malgré l'aspect superficiel défavorable, on a essayé de tirer quelques renseignements sur la réaction inverse $\beta \longrightarrow \alpha$ en effectuant une transformation partielle de l'échantillon ; il est en effet intéressant de voir dans quelles conditions la croissance de la phase α peut se faire à partir de germes β préexistants. Le fait le plus remarquable est la mise en évidence d'un effet de mémoire à l'interface de transformation. Alors qu'après une transformation complète $\alpha \rightleftharpoons \beta$, on obtient une superposition des deux structures qui rend la surface méconnaissable, une transformation partielle $\alpha \longrightarrow \beta$ redonne une surface presque identique à celle de départ, compte tenu de certaines déformations irréversibles. Il n'y a aucune commune mesure entre l'état superficiel observé dans les deux cas, ainsi que le montre la figure 17.

Le phénomène est d'autant plus marqué que la fraction transformée est plus faible ; cet effet de mémoire est fonction du degré de transformation. Il ne peut s'expliquer que par l'existence de relations d'orientation entre les deux phases. On est donc conduit à l'hypothèse suivante : s'il existe une cohérence à l'interface, les domaines β transformés vont redonner la structure α initiale au cours de la réaction inverse. Mais cette cohérence ne peut être respectée à la traversée d'un joint de grain β ; plus le nombre de grains β sera grand et moins l'effet de mémoire sera important.

Dès à présent l'on peut dire que ce phénomène est lié aux contraintes de transformation ; les contraintes résiduelles laissées par la transformation partielle $\alpha \longrightarrow \beta$ provoquent une transformation réversible des germes β. Avant de chercher la raison de cette réversibilité, nous allons passer à l'étude de la cinétique de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

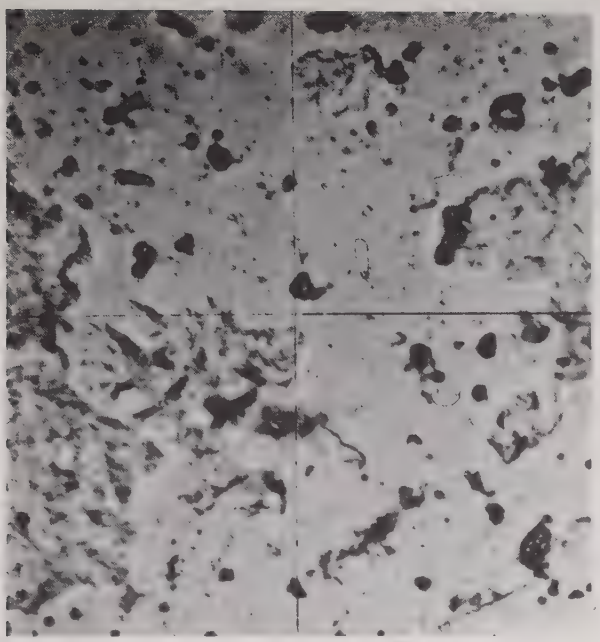
b) Cinétique de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ [31].

L'examen microscopique à la platine chauffante ne permet pas le tracé des isothermes en raison des déformations superficielles trop importantes après la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$. Comme de nombreuses publications ont été faites sur cette question [39] [40], on a préféré utiliser les courbes données dans la littérature, et en particulier les résultats de R.D. Nelson [41] (figure 18a).

En portant $\log\left(\text{Log}\frac{1}{1-x}\right)$ en fonction de $\log t$, on s'aperçoit que la pente des isothermes est de l'ordre de 4 (figure 18b), ce qui constitue une notable différence avec la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$. Il s'agit donc à priori d'une transformation qui s'effectue avec une vitesse de germination et de croissance constante. Les isothermes s'écartent fortement de la linéarité quand la fraction transformée dépasse 0,5 ou 0,6 ; les transformations sont incomplétes au voisinage de la température d'équilibre. Ce ralentissement en fin de réaction doit être attribué à l'action des contraintes qui se développent au cours de la réaction. Il est nécessaire d'introduire dans la relation d'Avrami un terme qui tienne compte de ce phénomène, et comme auparavant on remplace la constante k^n par un terme de la forme $k^n(1 + px)$; suivant le signe de p, il y aura accélération ou ralentissement de la transformation. La vitesse de transformation peut s'annuler quand $x = -1/p$. D'où l'on obtient :

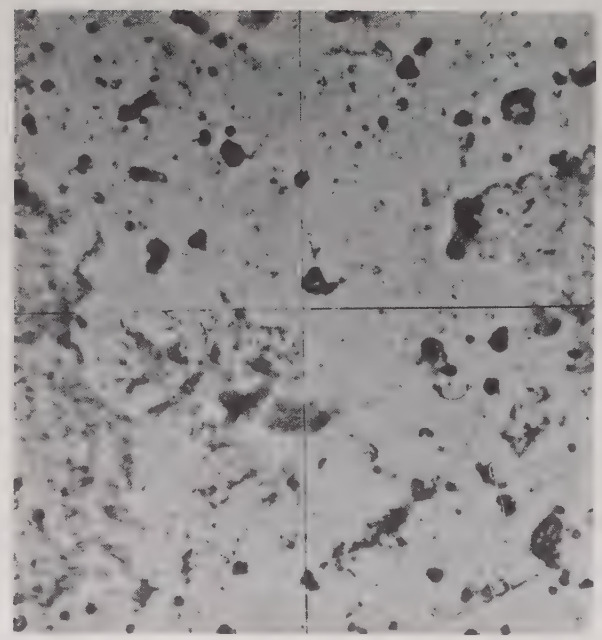
$$\frac{1}{1-x}\frac{dx}{dt} = nk^n(1 + px)\, t^{n-1}$$

$$\text{Log}\frac{1 + px}{1 - x} = k^n(1 + p)\, t^n = C^n t^n$$

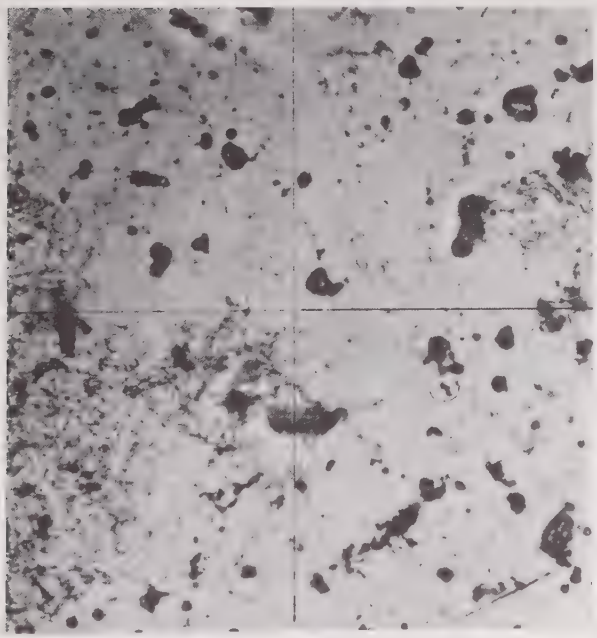


× 200

124°C, transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ incomplète.

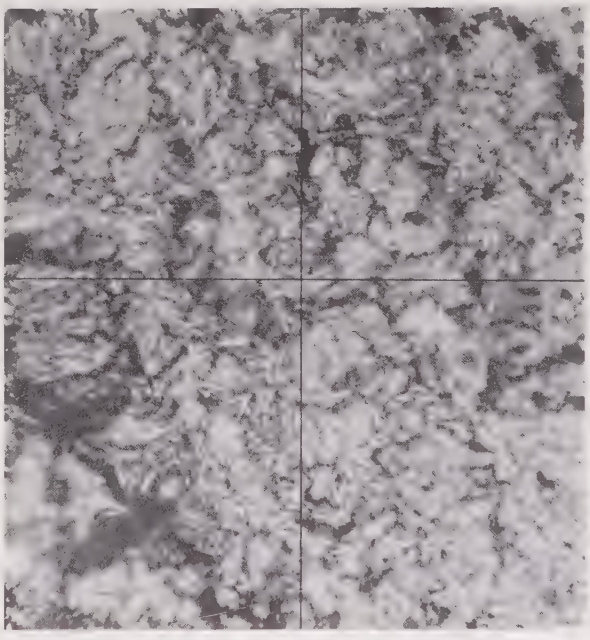


89°C, début de la réaction inverse $\beta \longrightarrow \alpha$ au refroidissement.



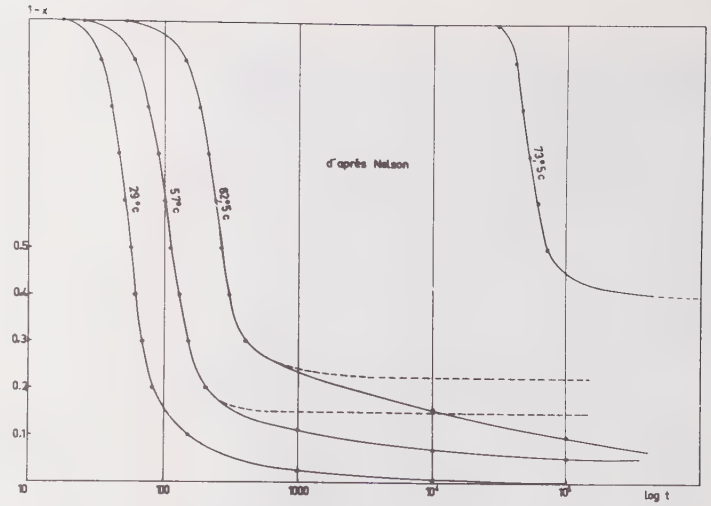
× 200

40°C, retour en phase α.

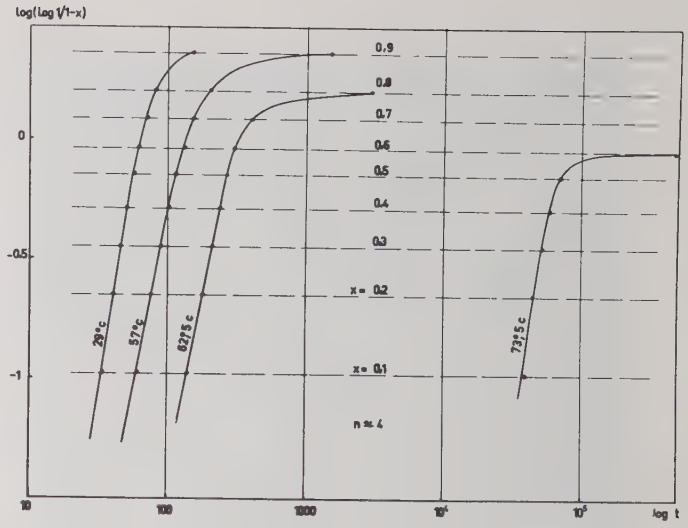


Aspect superficiel après une transformation complète $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \alpha$.

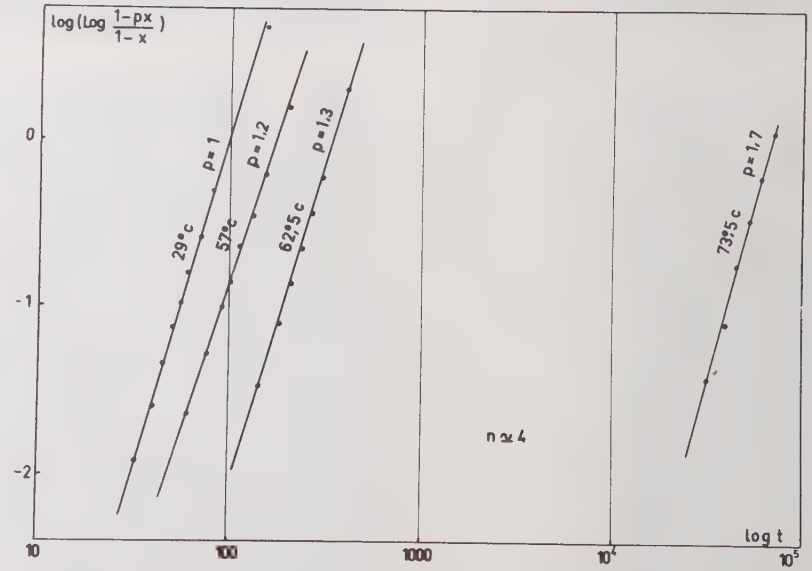
Figure 17 - Transformation partielle $\beta \longrightarrow \alpha$ à la platine chauffante.



a) Courbes de transformation isotherme.



b) Transformées logarithmiques.



c) En tenant compte des contraintes, la pente des isothermes est voisine de 4 dans une représentation logarithmique.

Figure 18 - Cinétique de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

avec $$C = [k^n(1 + p)]^{1/n}$$

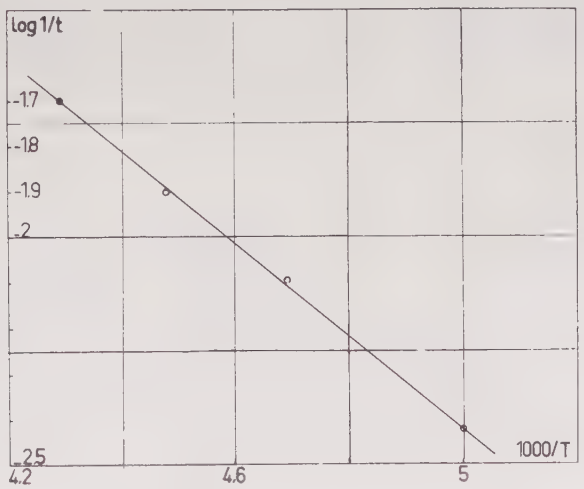
$$\log\left(\text{Log}\frac{1 + px}{1 - x}\right) = n \log t + n \log C \qquad (6)$$

qui est presque identique à l'équation (1). On arrive par un choix convenable des valeurs de p à représenter $\log\left(\text{Log}\frac{1 + px}{1 - x}\right)$ en fonction de log t par des droites de pente 4 (figure 18c).

Remarque : quand $p = -1$, la relation précédente présente une forme indéterminée. Il faut donc reprendre l'équation différentielle dans ce cas particulier, et l'intégration donne

$$\log \frac{1}{1 - x} = n \log t + n \log k$$

Il ne reste plus qu'à calculer l'énergie d'activation pour la germination et la croissance de la phase α en portant comme au chapitre précédent log 1/t en fonction de 1/T (t temps nécessaire pour obtenir 50 % de transformation). La courbe de la figure 19 présente une partie linéaire vers les basses températures où l'énergie d'activation pour la germination reste négligeable ; on en déduit une valeur de l'ordre de 4,6 Kc/mole.



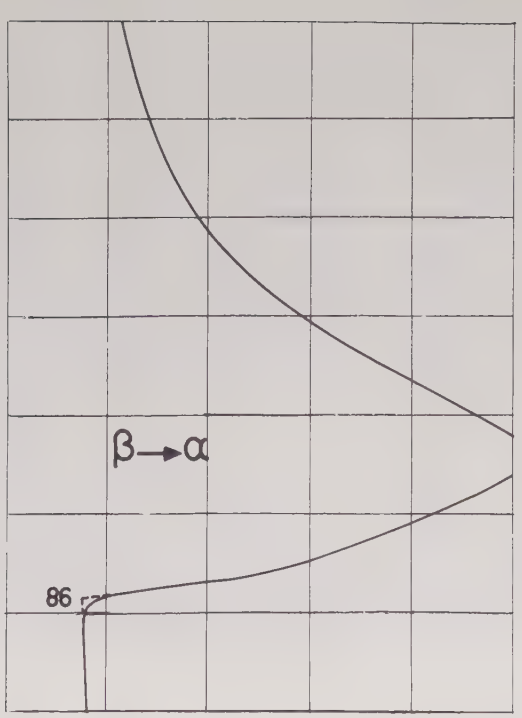
Relation entre le temps nécessaire pour obtenir 50 % de transformation et la température de transformation.

Figure 19 - Energie d'activation pour $\beta \longrightarrow \alpha$.

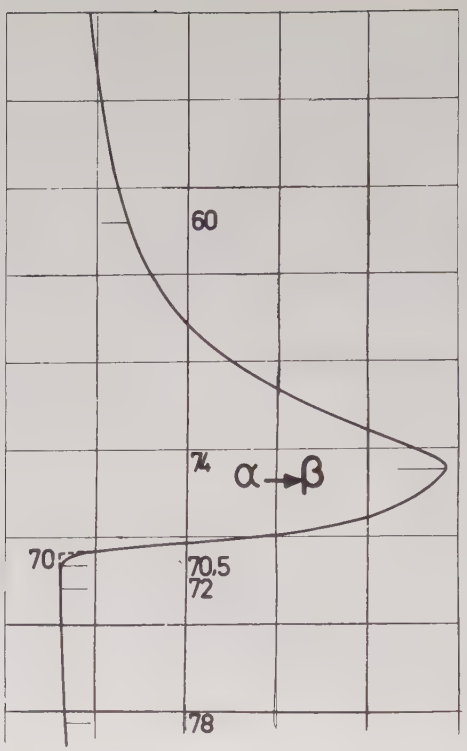
c) Température de transition $\beta \longrightarrow \alpha$. Cyclage thermique [32].

- Résultats expérimentaux.

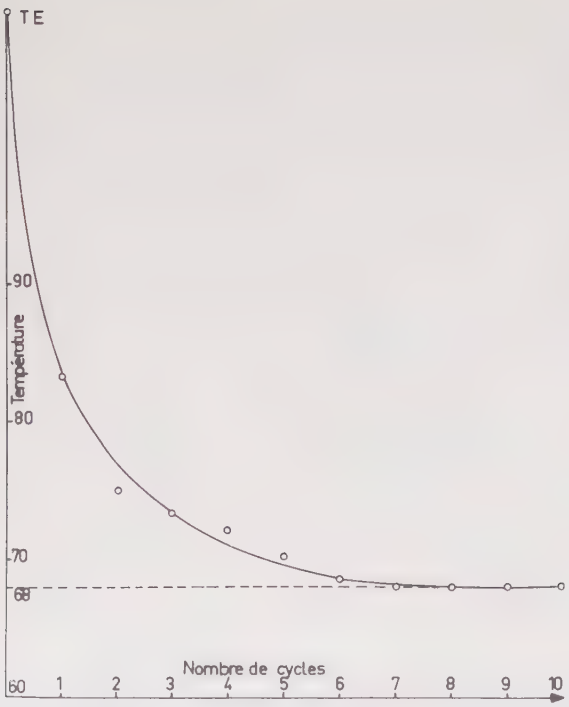
Ils ont été obtenus par analyse thermique différentielle. La courbe 20a se caractérise par une absence à peu près complète de la période d'induction observée sur la transformation inverse. Les températures de début de transformation et de transformation active sont presque confondues ($T \simeq T_D = 86°C$). L'hystérésis est très marquée puisqu'elle atteint 30°C environ, soit le double de celle de la réaction inverse. La transformation est donc bloquée au départ pendant une longue période, puis elle procède rapidement à une vitesse qui peut être supérieure à la vitesse de refroidissement (réchauffement de l'échantillon) pour finir par se ralentir très fortement.



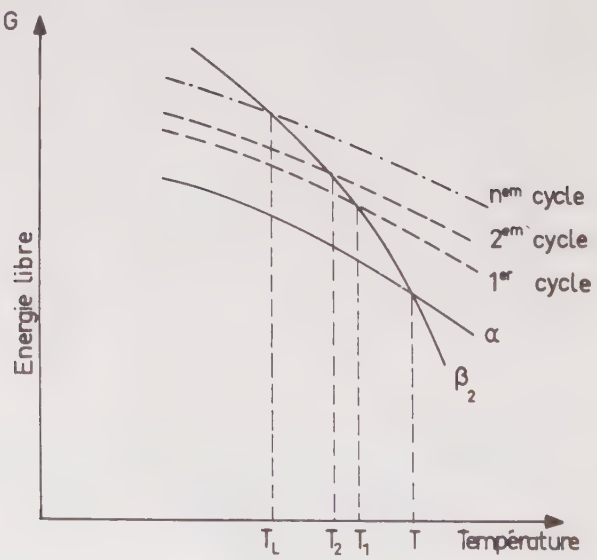
a) Courbe d'analyse thermique différentielle du 1er cycle.



b) 2ème cycle, abaissement de la température de transition.



c) Déplacement de la température de transition au cours du cyclage.



d) Variation de la courbe d'énergie libre au cours du cyclage thermique.

Figure 20 - Effet du cyclage thermique sur la température de transition $\beta \longrightarrow \alpha$.

Le 2ème cycle et les suivants ne présentent aucune différence avec la première transformation au point de vue forme de la courbe (figure 20b) mais on constate un abaissement de la température de transition. Pour étudier plus facilement le déplacement de la température au cours du cyclage, on a préféré, pour des questions expérimentales, reprendre ces essais au microscope à platine chauffante. En effet l'appareil d'analyse thermique différentielle possède une grande inertie thermique, ce qui ne permet pas un cyclage rapide. Par contre, dans le microscope à platine chauffante, il est possible d'obtenir de grandes vitesses de chauffage ou de refroidissement. La transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ est fortement exothermique, si bien qu'il est facile de noter en analyse thermique simple le départ de la réaction ; la température est mesurée par un thermocouple placé directement dans l'échantillon. La courbe de la figure 20c montre l'abaissement de la température de transformation $\beta \longrightarrow \alpha$. La température de transition tend vers une limite (qui dépend d'ailleurs de la vitesse de cyclage) ; la variation est surtout sensible dans les premiers cycles. L'écart de 15°C entre le premier cycle et les derniers est considérable, surtout si l'on remarque qu'il s'ajoute à l'hystérésis préexistante (hystérésis totale 45°C).

- Interprétation.

Les mêmes considérations qu'au chapitre précédent peuvent s'appliquer à cette transformation. On explique ainsi l'hystérésis par la pression P qui se développe à la formation du germe par suite du changement de volume. On trouve (voir annexe).

$$P = \frac{E}{3} \frac{dv}{v} \frac{1}{1 - 2\sigma} \left[1 - 2 \left(\frac{r}{r_o} \right)^3 \right] \qquad (7)$$

Ce résultat est identique à la relation (4) pour : $r = 0$, c'est-à-dire au début de la réaction ; la pression sera maximale au départ, et elle aura pour valeur la limite élastique de la phase β pour les mêmes raisons que dans la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ (déformation plastique de β). La pression diminue quand r augmente, au fur et à mesure de la poursuite de la transformation. La valeur de l'hystérésis (double de celle de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$) a pour origine le changement des propriétés mécaniques de la phase β (les limites élastiques en tension et en compression sont différentes, elles varient aussi avec la température).

3 - DISCUSSION -

a) Rôle des contraintes mécaniques.

- Nature.

Un certain nombre de caractères de la transformation trouvent leur origine dans la présence de contraintes mécaniques dues au changement de volume à la transition. Il faut distinguer ici entre les contraintes mécaniques, selon qu'elles sont intérieures ou extérieures au germe.

Le début de la transformation dépend des contraintes intérieures, c'est-à-dire de la pression hydrostatique qui se crée à la formation du germe. Cette pression, dont on a pu donner une valeur approximative, détermine la température de transition (température de transformation active pour $\alpha \longrightarrow \beta$) ; l'importance de l'hystérésis au chauffage et au refroidissement s'est trouvée justifiée de cette façon.

La cinétique des deux transformations inverses, et en particulier leur caractère athermique, s'expliquent par l'effet de contraintes extérieures au germe, existant dans le milieu environnant. Le déroulement de la transformation introduit dans la masse du métal une certaine répartition de contraintes internes qui commandent la poursuite de la réaction. Ces contraintes extérieures représentent l'action de la phase transformée sur la germination et la croissance de la phase restante, ce sont elles qui interviennent dans le terme p des formules de cinétique (une discussion plus complète de p sera faite au chapitre suivant).

Les propriétés mécaniques très différentes des phases α et β modifient la cinétique des deux transformations inverses. La formation d'un germe β dans une matrice α très dure est rapidement freinée par les fortes contraintes qui apparaissent dans la matrice ; on observe donc un grossissement limité des grains dans la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$. Par contre un germe α formé dans une matrice β très plastique et soumis à une pression qui diminue rapidement au cours de la crois-

sance, suivant la relation (7) ; le développement de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ se poursuit donc facilement tant que la proportion de phase α transformée n'est pas trop grande.

- Effet de mémoire.

L'effet de mémoire doit être également attribué aux contraintes mécaniques. On peut proposer deux explications à ce phénomène, soit un mécanisme par cisaillement, soit un mécanisme par diffusion avec croissance orientée. L'anisotropie du plutonium peut en effet entraîner une croissance préférentielle suivant certaines directions cristallographiques correspondant à une répartition des contraintes élastiques plus favorables. En rassemblant d'autres résultats complémentaires, nous verrons plus tard comment trancher entre ces deux possibilités.

b) Rôle des contraintes cristallographiques.

Il reste bien des points non éclaircis dans nos résultats : existence d'une période d'induction dans la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$, déplacement de la température de transition $\beta \longrightarrow \alpha$ au cours du cyclage thermique. Les contraintes mécaniques ne donnent pas d'explications à ces phénomènes, il faut donc faire intervenir des contraintes d'origine cristallographique introduisant un écrouissage de la phase α.

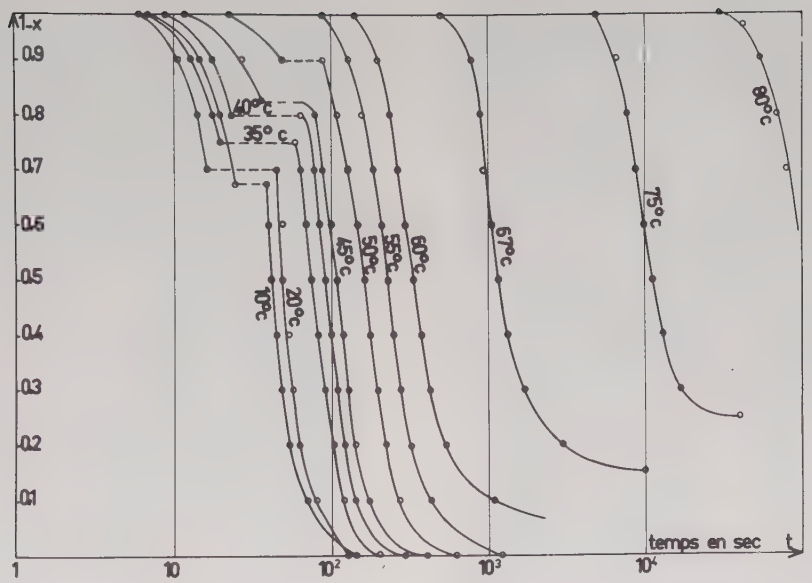
Si la phase α garde des régions sous tension à la suite du passage $\beta \longrightarrow \alpha$, ces régions vont pouvoir se transformer à une température bien inférieure à la température de transformation active, puisque la contrainte résultante est la somme de deux termes opposés : tension existant dans la matrice de départ (contrainte cristallographique) et pression due à la formation du germe (contrainte mécanique). On conçoit donc que la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ puisse démarrer à une température proche de la température d'équilibre, la contrainte résultante étant alors nulle. La forme de la période d'induction dépend de la répartition des tensions dans l'échantillon, suivant les traitements thermiques qu'il a subis (un refroidissement rapide laissant plus de tensions qu'un passage lent $\beta \longrightarrow \alpha$). De même les contraintes cristallographiques introduites par le cyclage, augmentent l'énergie libre de la phase α, tendent par suite à s'opposer à la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ et à abaisser la température de transition suivant le schéma de la figure 20d. La courbe d'énergie libre de la phase β reste invariable au cours du cyclage (on est dans le domaine plastique) ; par contre la courbe d'énergie libre de la phase α augmente à chaque cycle et tend vers une position limite qui correspond à la limite élastique de la phase α.

On voit apparaître ici la différence essentielle entre les deux transformations inverses : la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ introduit des contraintes cristallographiques en phase α, au contraire de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$. L'état d'écrouissage de la matrice α va agir sur la forme de la période d'induction de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ et sur le déplacement de la température de transition $\beta \longrightarrow \alpha$. Ces remarques suggèrent un aspect bien particulier de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$; la façon dont est introduit cet écrouissage suppose une cohérence à l'interface de séparation des deux phases en présence. Dans tout ce qui a été dit, on a parlé seulement de transformation par germination et croissance, sans en préciser la nature : mécanisme par diffusion ou par cisaillement. Le besoin se fait sentir maintenant de faire un choix.

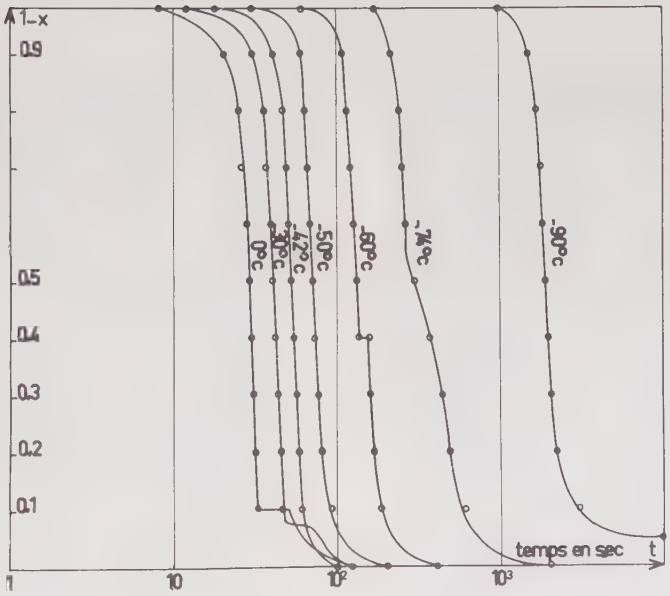
4 - MECANISME DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -

D'après les observations au microscope à platine chauffante, il n'y a guère de doute que la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ au voisinage de l'équilibre se fasse par diffusion ; ce point de vue concorde avec la possibilité d'obtenir un grossissement de grain α par changement de phase lent $\beta \longrightarrow \alpha$, ou par la valeur d'énergie d'activation de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ (33 Kc/mole). Par contre loin de l'équilibre, il semble difficile de ne pas faire intervenir un mécanisme par cisaillement, si l'on veut tenir compte de la présence de contraintes d'origine cristallographique, ou de la faible valeur de l'énergie d'activation de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ (4,6 Kc/mole).

Une des meilleures méthodes pour mettre en évidence la présence de plusieurs mécanismes dans une transformation se trouve être le tracé du diagramme TTT. Comme la variation de résistivité entre les deux phases α et β est de l'ordre de 50 %, une mesure de résistance électrique, s'avère comme un moyen très sensible de suivre l'évolution de la transformation. Le plutonium utilisé a été traité par fusion de zone ; il est de pureté intermédiaire, la teneur globale en impuretés est voisine de 400 p.p.m. (50 p.p.m. en Ni, 25 p.p.m. en Fe).

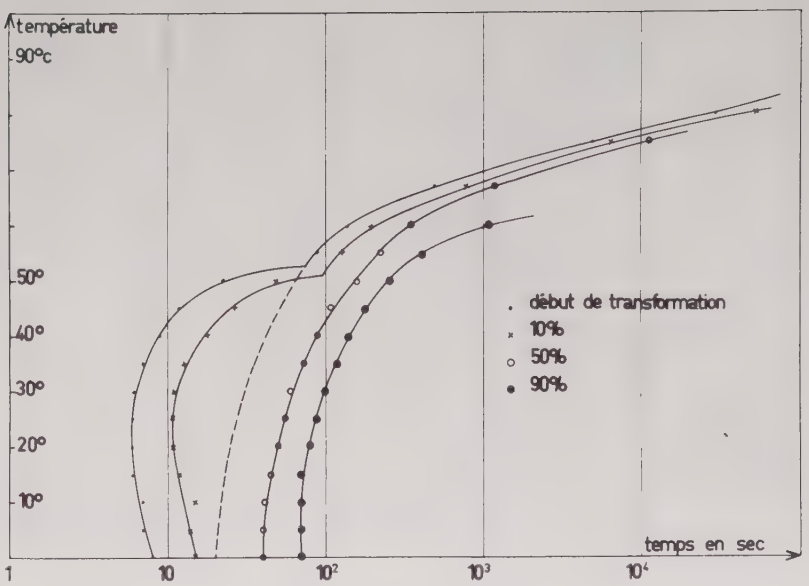


a) Trempe à l'huile.

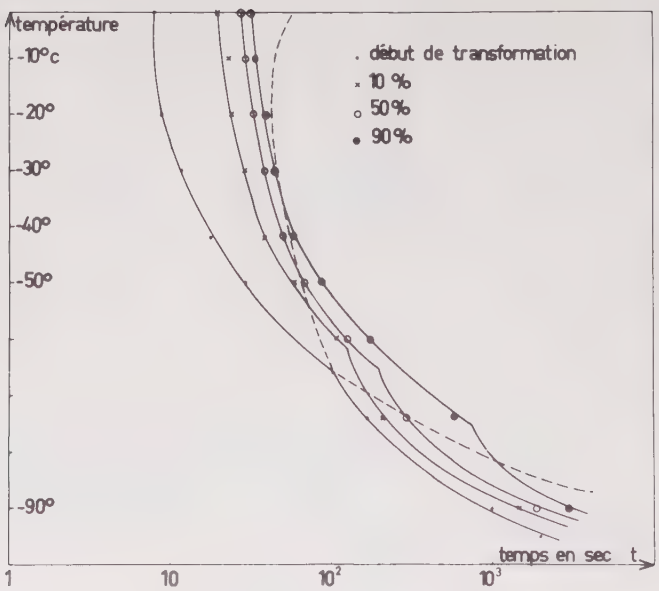


b) Trempe à l'éthanol.

Figure 21 - Courbes de transformation isotherme de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

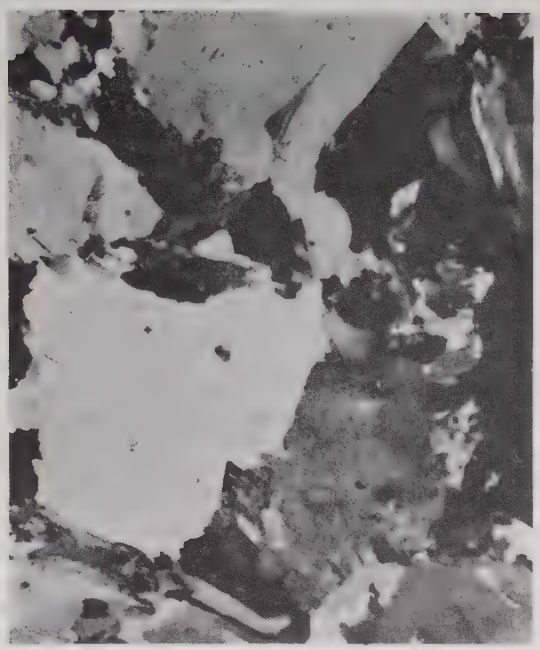


a) Au-dessus de 0°C.

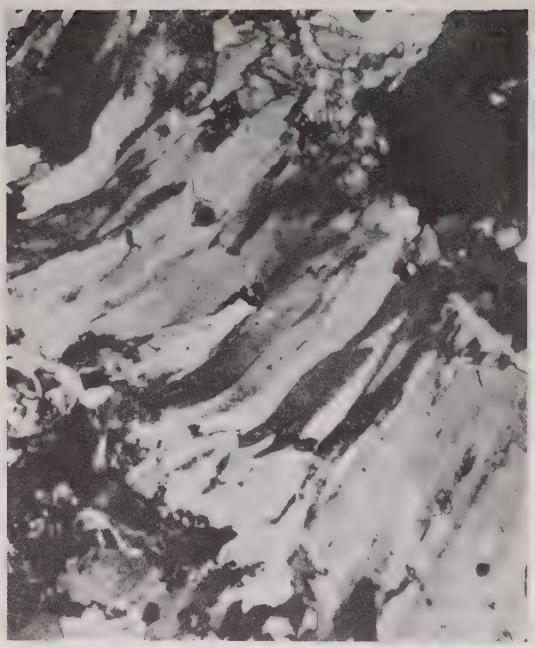


b) En dessous de 0°C.

Figure 22 - Diagramme TTT de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

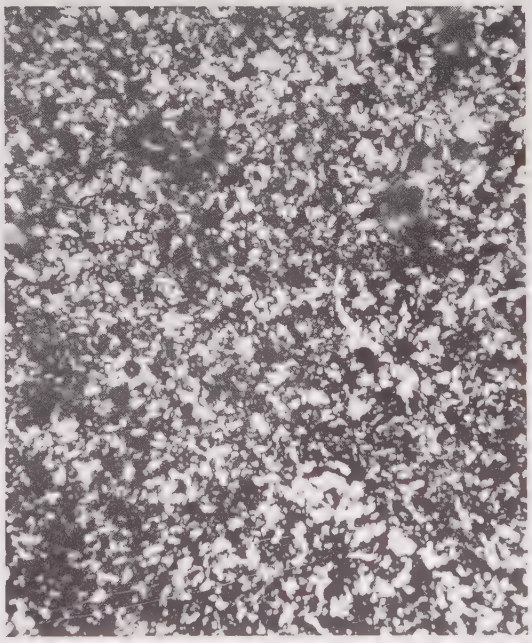


a) Transformation isotherme à 80°C : grains assez polygonaux, × 300.



b) A la même température, présence de grains basaltiques, × 300.

c) Transformation isotherme à 50°C, grains aciculaires et grain polygonaux, × 150.



d) Transformation isotherme à – 80°C, pas d'orientation préférentielle, × 800.

Figure 23 - Etude micrographique après changement $\beta \longrightarrow \alpha$ à différentes températures.

L'échantillon se trouve sous forme d'un fil de 2 mm de diamètre, les arrivées de courant et les prises de potentiel sont soudées par point. Les expériences ont été effectuées dans une boîte à gants sous hélium ; un tube étanche en acier inoxydable fixé verticalement au fond de cette boîte plonge dans le bain isotherme situé à l'extérieur de la boîte à gants (la régulation de la température est assurée à 1° près). Un tube en verre intérieur au tube métallique est destiné à contenir les différents milieux de trempe et à assurer l'isolement électrique. Comme la gamme des températures étudiées varie de 160°C à - 100°C, on a utilisé comme bain de trempe de l'huile aux silicones au-dessus de 0°C, et de l'éthanol pour les basses températures [42].

a) Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

Pour la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$, les figures 21a et b donnent l'aspect des isothermes à haute et basse température ; on remarque sur certaines de ces courbes l'apparition d'un palier qui indique le passage d'un mécanisme de transformation à l'autre. Le tracé du diagramme TTT (figures 22a et b) met bien en évidence la présence de deux courbes en C qui s'interpénètrent. En raison de la mauvaise conductibilité thermique du plutonium, la nature du bain de trempe modifie les échanges thermiques et la cinétique de la réaction ; c'est pourquoi les courbes obtenues par trempe à l'huile ou à l'éthanol ne se raccordent pas parfaitement. Ces résultats confirment l'existence de deux mécanismes dans la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ du plutonium, déjà signalés dans des alliages Pu-Ti à faible teneur en titane [43]. La structure micrographique d'échantillons transformés à différentes températures est en accord avec ces conclusions. A haute température (au-dessus de 70°C), les grains présentent des contours assez polygonaux ; il y a toujours cependant quelques grains basaltiques (figure 23b). Au-dessous, les grains d'aspect aciculaire se mélangent aux grains polygonaux en certaines proportions (figure 23c), mais la diminution de taille des grains avec la température rend très vite le phénomène difficilement observable. A très basse température, les grains sont petits et sans orientation préférentielle apparente (figure 23d). Remarquons que les expériences récentes de Rosen et al. montrent également deux branches dans le diagramme TTT de $\beta \longrightarrow \alpha$ [70].

b) Transformation $\alpha \longrightarrow \beta$.

Les courbes de cinétique de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ varient suivant les traitements thermiques antérieurs auxquels l'échantillon a été soumis. La transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ est plus rapide quand le plutonium a été trempé de la phase β (une certaine partie de l'échantillon se transforme alors de façon martensitique) (courbe I de la figure 24). Pour un passage lent $\beta \longrightarrow \alpha$ où la transformation se fait par diffusion, la cinétique obéit à la courbe II de la figure 24.

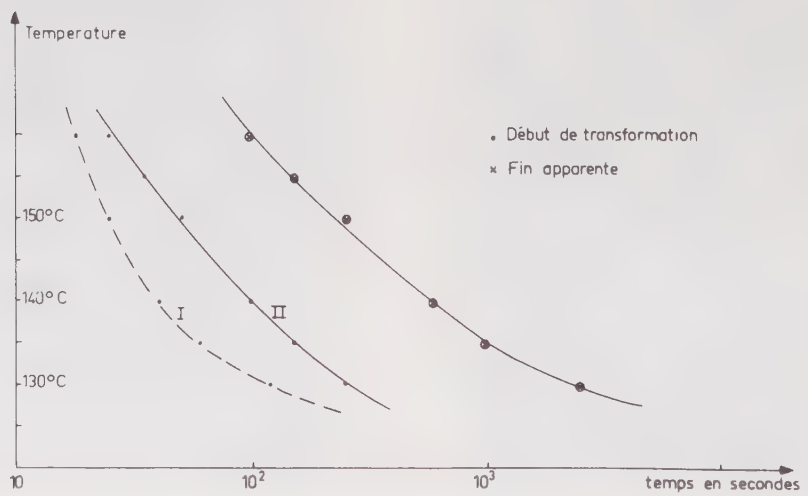


Figure 24 - Diagramme TTT de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$.

En définitive, on aboutit aux conclusions suivantes qui sont en complet accord avec les idées de J. Burke et P.H. Dixon sur la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ de l'uranium [23] :

- la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ du plutonium se fait par diffusion aux faibles vitesses de refroidissement, elle est martensitique pour des trempes.

- la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ se fait toujours par diffusion, sauf pour la phase α d'origine martensitique qui subit alors une transformation par cisaillement pour de fortes vitesses de chauffe.

- les caractères athermiques de la cinétique, les textures résiduelles, les effets de mémoire sont dus aux contraintes internes.

CHAPITRE III

ROLE DES CONTRAINTES DANS LA TRANSFORMATION $\alpha \rightleftharpoons \beta$ INFLUENCE DE LA PURETÉ

On a vu au chapitre précédent l'importance des contraintes sur la température de transition et la cinétique de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux, il a fallu faire intervenir en plus des contraintes mécaniques créées par le changement de volume des contraintes cristallographiques introduites par la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ (quand le mécanisme se fait par cisaillement). Après avoir précisé l'origine de ces contraintes, nous possédons maintenant assez d'éléments pour préciser comment les composantes normales et tangentielles peuvent agir sur la transformation. Deux catégories de contraintes sont à considérer : contraintes hydrostatiques ou non hydrostatiques. Dans ces conditions, il n'y a pas besoin de distinguer entre contraintes internes (mécaniques, cristallographiques) ou contraintes appliquées par le milieu extérieur (pression hydrostatique, tension ou compression uniaxiale).

1 - EFFET DES CONTRAINTES SUR LA TEMPERATURE DE TRANSITION -

D'une façon générale, une contrainte peut se décomposer au niveau du germe en une contrainte normale σ_r et une contrainte tangentielle σ_t. Il faut tenir compte dans la variation d'énergie libre nécessaire à la formation du germe du travail de déformation de ces deux composantes ; la relation (3) s'écrit alors :

$$\Delta G' = \frac{4}{3}\ \pi r^3 L\ \frac{T_E - T}{T_E} + 4\pi r^2 \gamma\ +\ \frac{4}{3}\ \pi r^3 (\sigma_r + a\sigma_t)\, dv \qquad (8)$$

$\Delta G'$ est égal à ΔG quand la quantité $a\sigma_t$ est nulle, c'est-à-dire quand la contrainte est hydrostatique ($\sigma_t = 0$), ou quand il n'y a pas de déformation dans le sens de la composante tangentielle (transformation par diffusion, $a = 0$). La contrainte tangentielle n'intervient donc sur le début de la réaction que dans la mesure où elle favorise le déclenchement d'un cisaillement (cas d'une transformation martensitique) ; le coefficient a dépend de l'angle entre la direction de la contrainte et la normale au plan d'accolement [44] [45].

a) Effet d'une contrainte hydrostatique : $\sigma_t = 0$.

Quel que soit le mécanisme de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$, la température de transition est déplacée suivant le signe de la contrainte (tension ou pression) et suivant le signe du changement de volume. Cet aspect de la question a été étudié au chapitre précédent. La variation de la température de transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ avec une pression hydrostatique a été mesurée par Bridgman [46] et Stephens [21] ; le diagramme pression-température a été tracé jusqu'à 35 kilobars. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la relation de Clapeyron : $\frac{dT}{dP} = 11°2$ C/Kbar [47].

On a d'ailleurs profité de cette particularité pour obtenir du plutonium à gros grains, puisque la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ se fait à plus haute température (400°C pour 35 kilobars) [48] [49], (figure 25a). Le dispositif expérimental est le même que pour la recristallisation sous pression (figure 9).

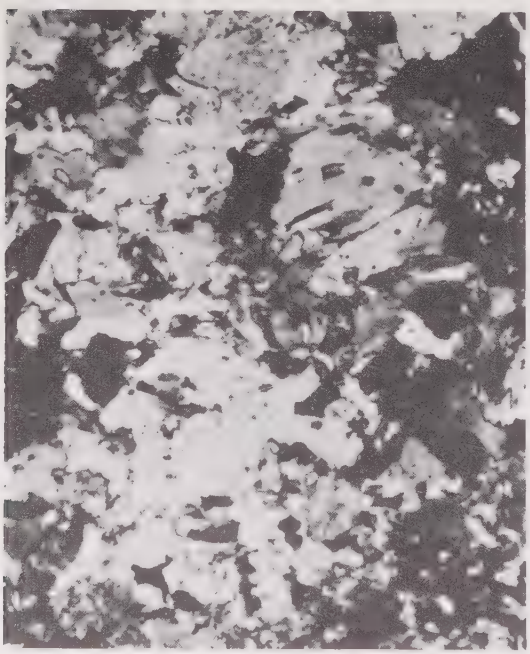
b) Effet d'une contrainte non hydrostatique.

- Transformation $\alpha \longrightarrow \beta$.

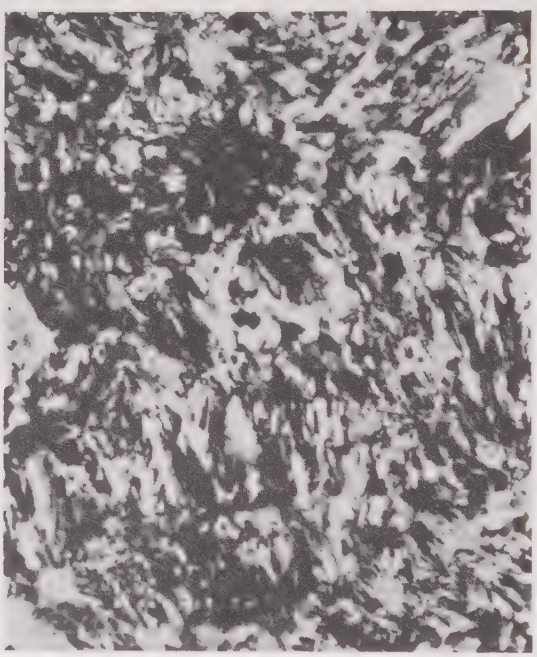
Le mécanisme se fait par diffusion (à moins de conditions bien déterminées) $a = 0$. On ne doit s'attendre à aucune variation de la température de transition avec la contrainte. Effectivement,

a) Contrainte hydrostatique: grossissement de grain par changement de phase à haute température, × 100.

b) Contrainte non hydrostatique : création d'orientation préférentielle, × 300.



c) Changement de phase $\beta \longrightarrow \alpha$ au cours d'un traitement isotherme, × 200.



d) Changement de phase $\beta \longrightarrow \alpha$ dans un gradient de température : la proportion de grains aciculaires est plus importante, × 200.

Figure 25 - Effet des contraintes sur la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

E.G. Bodine et al. ont constaté que l'application d'une tension uniaxiale n'apportait aucune modification au démarrage de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ [50].

- Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

Le mécanisme se fait à la fois par diffusion et par cisaillement. Il faut tenir compte de la contrainte tangentielle σ_t, que l'on prendra toujours positive (le cisaillement opère dans la direction de cisaillement, quel que soit le sens de σ_t). L'application d'une contrainte non hydrostatique va donc dans tous les cas élever la température de transformation martensitique $\beta \longrightarrow \alpha$, ainsi que le montrent les résultats de Nelson et al. [51]. Il est facile de vérifier ce point.

Un échantillon préalablement porté en phase β est maintenu à la température de 100°C ; comme le montre le diagramme TTT, la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ ne se produit pas bien que l'on soit en dessous de la température d'équilibre. Si on exerce alors une compression uniaxiale, la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ s'effectue. L'examen micrographique révèle la présence de grains basaltiques alignés suivant la direction de compression ; il y a une forte orientation préférentielle des plans denses (020) qui s'alignent perpendiculairement à l'axe des pressions [52] [53] [54] (figure 25b).

On comprend bien maintenant l'existence de grains basaltiques dans du plutonium transformé à une température où le mécanisme devrait se faire uniquement par diffusion (figure 23b). Il s'agit d'une transformation martensitique $\beta \longrightarrow \alpha$ induite par les contraintes de cisaillement qui se développent au cours de la réaction. On peut s'en apercevoir en augmentant la concentration de contraintes de transformation, par exemple en effectuant un changement de phase dans un fort gradient de température ; les contraintes se trouvent localisées dans un plan normal au gradient. Un échantillon a été passé dans un gradient thermique de l'ordre de 300°C/cm ; dans ces conditions la proportion de grains aciculaires est bien plus importante (figure 25c et d). La même interprétation reste valable pour l'effet de mémoire observé au microscope à platine chauffante ; les cisaillements de la transformation réversible sont déclenchés par les contraintes résiduelles laissées par une transformation incomplète $\alpha \longrightarrow \beta$.

2 - EFFET DES CONTRAINTES SUR LA CINETIQUE DE TRANSFORMATION -

On a vu que la cinétique de la transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ obéissait à une loi du type $\mathrm{Log}\,\frac{1+px}{1-x} = At^n$, c'est-à-dire à la relation d'Avrami modifiée par l'action des contraintes. Quelle peut être la signification de ce terme correctif p introduit de façon assez arbitraire ?

L'équation d'Avrami relie la quantité de phase transformée x en fonction du temps t.

$$\mathrm{Log}(1-x) = -\int vN\,dt \,,$$

$\left\{ \begin{array}{l} v \text{ volume du germe} \\ N \text{ vitesse de germination} \end{array} \right.$

Supposons que la vitesse de germination varie linéairement avec x, $N_p = N(1+px)$, on obtient :

$$\mathrm{Log}\,\frac{1+px}{1-x} = \int vN(1+p)\,dt = \int vN'dt$$

Quand les vitesses de germination N et de croissance linéaire G sont constantes au cours du temps, on retrouve :

$$\mathrm{Log}\,\frac{1+px}{1-x} = At^n \qquad \text{avec} \qquad A = \alpha\, G^{n-1} N'$$

(α facteur de taille)

Il reste à justifier les hypothèses adoptées sur la loi de variation de la vitesse de germination avec les contraintes. Avant d'aborder ce problème, nous allons discuter des modifications des propriétés mécaniques de la matrice apportées par l'apparition de germes.

a) Contrainte hydrostatique.

La précipitation de la phase transformée va être à l'origine d'un durcissement de la matrice. Mott et Nabarro [55] ont calculé le durcissement provoqué par la précipitation de particules sphériques accompagnée d'une variation de volume ; la limite élastique a alors pour valeur :

$$Y = fEx \qquad \text{avec} \qquad f = \frac{K}{3K + 2E/1+\sigma} \frac{dv}{v} \tag{9}$$

(E et σ module d'Young et rapport de Poisson de la matrice, K module de compressibilité du précipité).

Ce durcissement proportionnel à la quantité de phase transformée x aura pour effet d'augmenter progressivement la limite élastique Y de la matrice, et par conséquent la pression hydrostatique qui apparaît à la formation du germe ; d'où une modification de la germination au cours du développement de la transformation. La vitesse de germination est de la forme :

$$N = \frac{nkT}{h} \exp - \frac{\Delta Ga}{RT} \exp - \frac{\Delta G^*}{RT} = \frac{D}{n} \exp - \frac{\Delta G^*}{RT} \tag{10}$$

ΔG^* énergie libre de formation du germe
ΔGa énergie libre de transfert à travers une interface
D coefficient de diffusion

Si N_p est la vitesse de germination en présence de contraintes hydrostatiques

$$\frac{N_p}{N} = \exp - \frac{\delta(\Delta G^*)}{RT} \simeq 1 - \frac{\delta(\Delta G^*)}{RT}$$

On obtient ΔG^* à partir de la relation (8) en écrivant que $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ (on prend $\sigma_t = 0$ et $\sigma_r = Y$ limite élastique).

$$\left.\begin{aligned} \Delta G^* &= \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - Ydv)^2} \\ \Delta G_o^* &= \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \end{aligned}\right\} \quad \text{avec} \quad \Delta G_v = L\frac{dT}{T}$$

$$\delta(\Delta G^*) = \Delta G^* - \Delta G_o^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}\left[\frac{1}{\left(1 - \frac{Ydv}{\Delta G_v}\right)^2} - 1\right] \simeq \frac{32\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^3} Ydv$$

Il s'ensuit que la vitesse de germination N_p vérifie la relation :

$$N_p = N(1 + px) \qquad \text{avec} \quad p = -\frac{32\pi\gamma^3 fEdV}{3(\Delta G_v)^3 RT}$$

b) Contrainte non hydrostatique.

Une contrainte non hydrostatique va entraîner une déformation plastique si $\sigma_t - \sigma_r > Y$. La création de défauts au cours de cette déformation peut modifier la cinétique de la transformation en augmentant le coefficient d'autodiffusion. Si on appelle N_p la vitesse de germination en présence de déformation, on a d'après (10) :

$$\frac{N_p}{N} = \frac{D_p}{D}$$

Pour relier le coefficient de diffusion à la déformation plastique, nous partirons de la formule de Yu. P. Romashkin [56] :

$$\frac{D_p}{D} = 1 + K_o \sigma \varepsilon' \tau \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right] \tag{11}$$

σ contrainte appliquée, t durée de la déformation
ε' vitesse de déformation
τ durée de vie des défauts

Pour la transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ du plutonium, $t \ll \tau$ puisqu'il n'y a ni recristallisation ni polygonisation à la température de transition, et la formule (11) se simplifie :

$$\frac{D_p}{D} = 1 + K_o \sigma \varepsilon = 1 + b\sigma x$$

Si la contrainte reste constante au cours de la déformation, la relation $N_p = N(1 + px)$ sera bien vérifiée.

La signification de p est ici tout à fait différente de celle du paragraphe précédent ; p est toujours positif, c'est-à-dire qu'il y a une germination induite par les contraintes non hydrostatiques.

c) Discussion.

Comme on l'a vu au chapitre II, la limite élastique de la phase β est plus faible que celle de la phase α, et la déformation plastique s'amorcera toujours en phase β. Dans la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$, le germe β se déforme plastiquement, d'autant plus que la contrainte s'exerce constamment pendant la croissance, d'après (4). Nous vérifions donc les conditions précédentes et p est positif.

Si on considère la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$, le germe α ne subit aucune déformation plastique, mais il est soumis à une contrainte qui varie avec le développement de la réaction. La formation de germes α durs dans une matrice β plastique s'accompagne d'un durcissement progressif de la phase β dont la limite élastique est donnée par (9), en négligeant la déformation de la phase devant celle de β : $Y = (1 - 2\sigma)Px$. (P est la pression hydrostatique du chapitre II).

On voit donc que la limite élastique, au lieu d'avoir la valeur habituelle de 15 kg/mm², sera en fin de transformation de l'ordre de 60 kg/mm², soit quatre fois plus importante. Il y aura diminution de la vitesse de germination avec des valeurs de p négatives.

3 - INFLUENCE DE LA PURETE -

Il faut s'attendre à de profondes différences suivant la qualité du métal de départ. La pureté du plutonium va agir essentiellement sur la nature et l'importance des contraintes qui interviennent dans la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$, elle se traduit soit par une modification du mécanisme de transformation (contraintes cristallographiques), soit par une diminution des contraintes de transformation (variation des propriétés mécaniques des phases α et β, relâchement des contraintes au cours du temps par polygonisation ou recristallisation). Nous allons donc étudier comment évoluent après purification la température de transition et la cinétique des deux transformations inverses. Le plutonium utilisé pour cette série d'essais a été obtenu à l'aide des méthodes exposées au chapitre I ; la teneur globale en impuretés analysées est voisine de 200 p.p.m. On a tracé des courbes de transformation isothermes, ainsi que les diagrammes TTT correspondants (les mesures de résistivité ont été faites de la même façon qu'au paragraphe II-4).

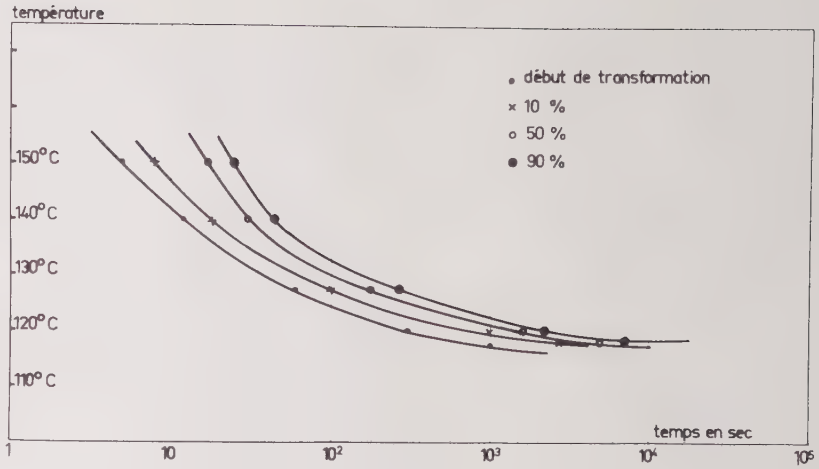
a) Transformation $\alpha \longrightarrow \beta$.

- Diagramme TTT.

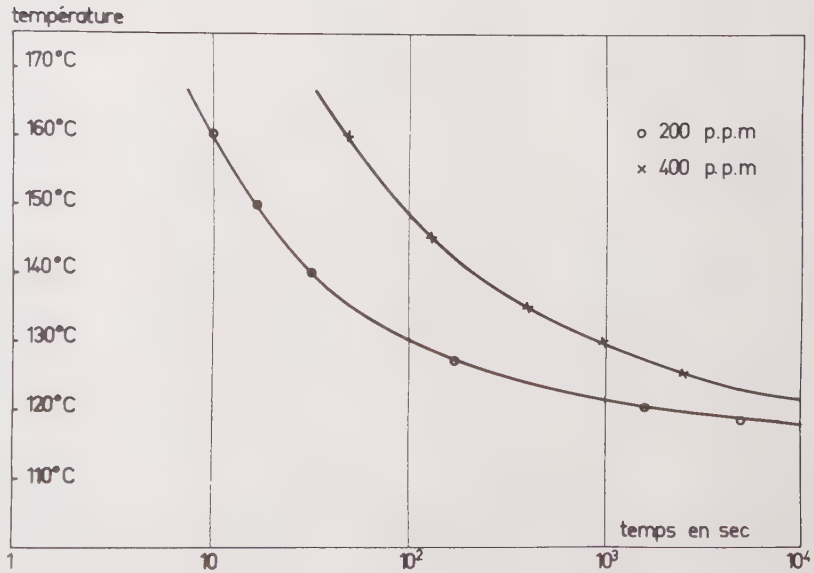
Les résultats sont donnés dans la figure 26a ; on les comparera à ceux obtenus sur du plutonium de pureté intermédiaire (400 p.p.m d'impuretés), qui a fait l'objet des expériences du paragraphe II-4 (figure 24). On constate une forte diminution de la période d'incubation (la transformation débute environ dix fois plus vite). L'augmentation de plasticité avec la pureté entraîne également une diminution de la pression hydrostatique liée à la variation de volume, si bien que la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ peut se faire à une température plus proche de la température d'équilibre. Par rapport au plutonium à 400 p.p.m, la courbe TTT du plutonium à 200 p.p.m se déplace donc vers la gauche (vers les temps plus courts) et vers le bas (vers la température d'équilibre), ainsi que le montre la figure 26b. Les énergies d'activation que l'on déduit de ces courbes diminuent sensiblement avec la pureté, puisque l'on passe de 21 Kc/mole (200 p.p.m) à 28 Kc/mole pour une teneur égale à 400 ppm (figure 26c) ; pour le plutonium de pureté nucléaire courante (plus de 1 000 ppm d'impuretés), on trouvait 33 Kc/mole (figure 15).

- Cinétique.

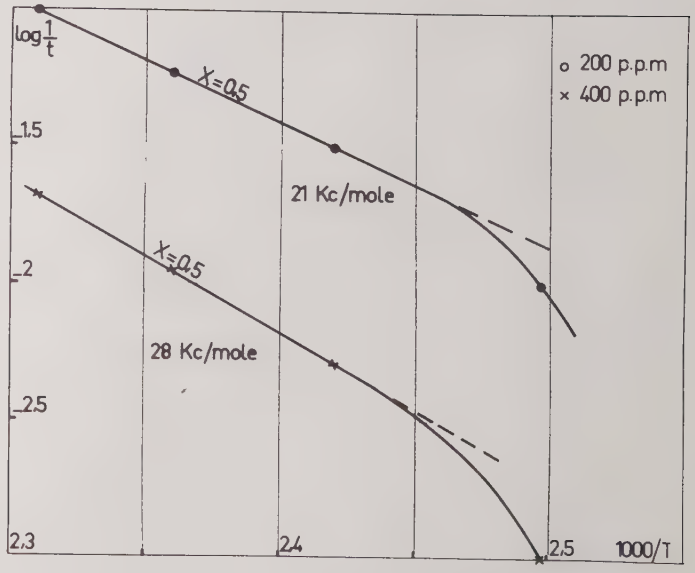
La cinétique a été analysée en fonction de l'équation d'Avrami ; il y a d'importants écarts suivant la qualité du métal de départ. Alors que pour le plutonium technique, on a vu au chapitre précédent (paragraphe 2b) que la cinétique dépendait uniquement de la vitesse de germination avec n = 1,7 (la croissance étant bloquée par les contraintes de transformation), les valeurs de n pour



a) Diagramme TTT.



b) Variation du diagramme TTT avec la pureté (taux de transformation 50 %).



c) Energies d'activation.

Figure 26 - Transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ (métal purifié).

un métal de pureté intermédiaire passent respectivement de 1,7 (125°C) à 4(160°C) (figure 27a) ; les contraintes ont donc d'autant moins d'effet sur la vitesse de croissance que la température s'élève. Il s'ensuit que sur le plutonium à 200 ppm, où les contraintes se recuisent très rapidement même à basse température, la cinétique est pratiquement indépendante des contraintes, et l'on observe une vitesse de germination et de croissance constante au cours du temps avec n = 4 dans tout le domaine de température étudié (figure 27b).

b) Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

- Diagramme TTT.

Le point le plus intéressant consiste à suivre l'évolution des différents mécanismes avec la pureté. La figure 28 représente le diagramme TTT du plutonium à 200 p.p.m. L'allure générale est semblable à celle du plutonium de pureté intermédiaire (figure 22), avec l'existence de deux courbes en C qui s'interpénètrent (mécanisme par diffusion aux températures extrêmes, ailleurs, mécanisme par cisaillement).

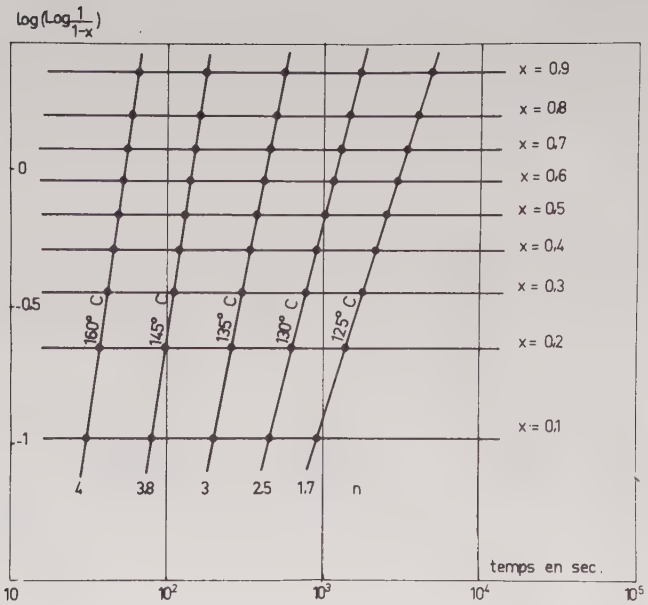
La courbe en C de la transformation par diffusion est peu sensible à la pureté. Quelle que soit la concentration en impuretés, on n'obtient guère de déplacement sur l'échelle des temps (figure 29a) ; il y a un léger étalement sur l'échelle des températures, si bien que la transformation peut s'effectuer à une température plus proche de la température d'équilibre (même raison que pour la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$). L'énergie d'activation que l'on tire de ces différentes courbes est indépendante de la pureté, elle est de l'ordre de 10 Kc/mole (figure 29b).

Par contre, il y a de profondes modifications dans la courbe en C du mécanisme martensitique ; elle se décale très fortement vers la gauche (la période d'incubation est environ dix fois plus courte, comme pour la transformation inverse), et son importance croît avec l'amélioration de la pureté. Il est assez difficile d'en déduire une énergie d'activation, car la partie utilisable de la courbe est incomplète ; sur l'intervalle de température connu, la valeur est de l'ordre de 5 Kc/mole (figure 29c).

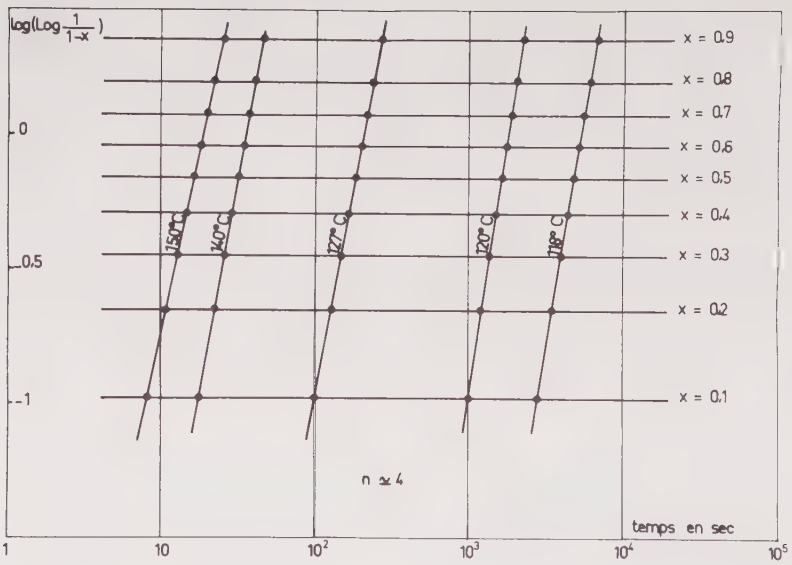
Les diagrammes TTT relatifs à des alliages à faible teneur en éléments d'addition (inférieure à 1 000 ppm en poids), permettent de suivre le comportement de ces courbes quand la concentration augmente. Les résultats de J.M. Taylor [58] concernent des alliages Pu-Zr dont les diagrammes TTT présentent une grande similitude avec ceux du plutonium non allié (figure 30a). La courbe de l'alliage à 0,24 a% en Zr (soit environ 1 000 ppm), se superpose presque exactement à celle du plutonium de pureté intermédiaire ; le nez de la courbe en C du mécanisme martensitique fait également son apparition. La situation pour un alliage Pu-Ti est sensiblement différente, mais on aperçoit toujours l'existence de deux mécanismes [43] (figure 30b). Ces différentes remarques montrent que la position respective de deux courbes en C (aussi bien sur l'échelle des températures que sur celle des temps), peut se modifier suivant l'alliage considéré, et qu'il y a des éléments spécifiques qui favorisent l'un des mécanismes aux dépens de l'autre. L'effet est particulièrement bien marqué dans le cas du titane et du zirconium qui sont des éléments stabilisant la phase β. L'extrapolation à une concentration nulle de tous ces diagrammes montre que la transformation d'un plutonium idéalement pur se fait par cisaillement, sauf au voisinage immédiat de la température d'équilibre.

- Cinétique.

Au point de vue de la cinétique, l'importance grandissante de la transformation martensitique se traduit par une modification de l'exposant n de l'équation d'Avrami. On sait que ce facteur tient compte uniquement de la contribution de la vitesse de croissance à la cinétique de la transformation. Il est donc normal que la valeur de n soit affectée par l'existence d'un mécanisme par cisaillement, où les questions d'orientations sont prépondérantes. L'analyse des isothermes est compliquée du fait de la présence simultanée des deux mécanismes, mais on peut voir sur la figure 31 que n est de l'ordre de 2 dans tout le domaine martensitique pour le plutonium à 200 ppm. Si l'on compare avec un métal de pureté différente, on s'aperçoit que n passe progressivement de 4 (croissance équiaxe pour le plutonium de pureté nucléaire courante) à 3,3 quand un début de croissance orientée apparaît avec la transformation martensitique (figure 31d, pureté intermédiaire). Il ne faut pas attacher trop de signification à la valeur absolue de n, et il serait très arbitraire, sans observation directe au microscope, d'en conclure d'après l'équation d'Avrami qu'il s'agit pour n = 2 d'une croissance en deux dimensions. Le point important est de voir seulement que cette diminution implique une croissance anisotrope liée au mécanisme par cisaillement.

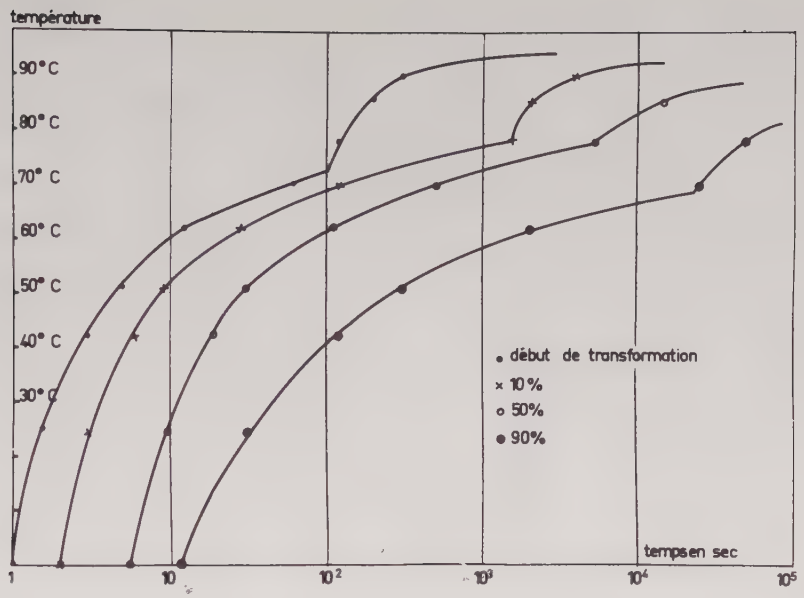


a) Plutonium à 400 p.p.m. : n varie de 1,7 à 4.

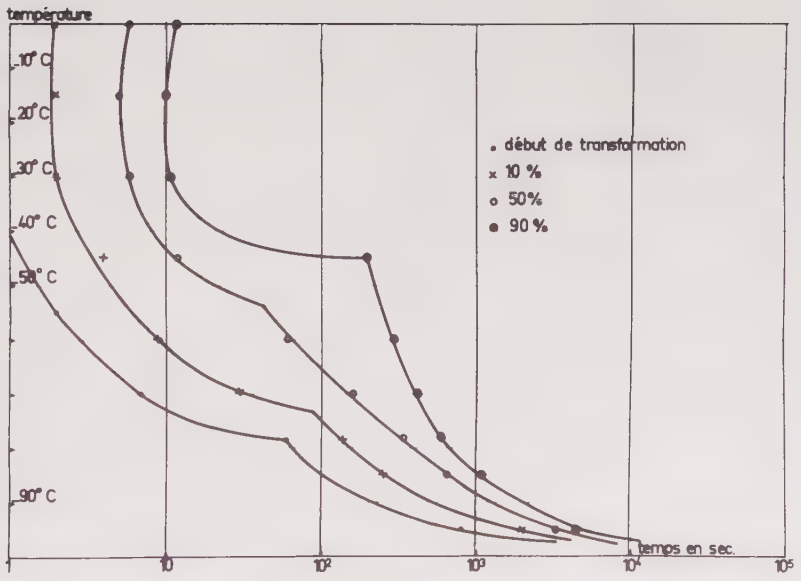


b) Plutonium à 200 p.p.m. : n est voisin de 4.

Figure 27 - Cinétique de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ (métal purifié).

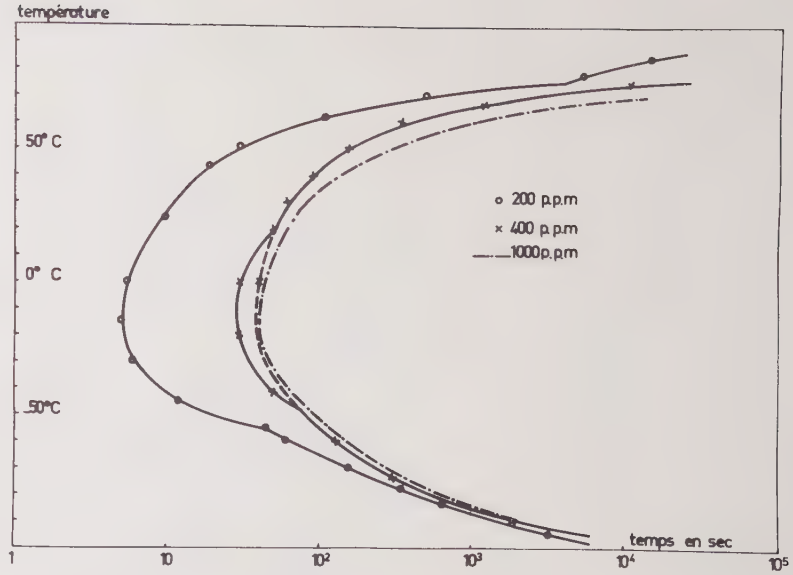


a) Au-dessus de 0°C.

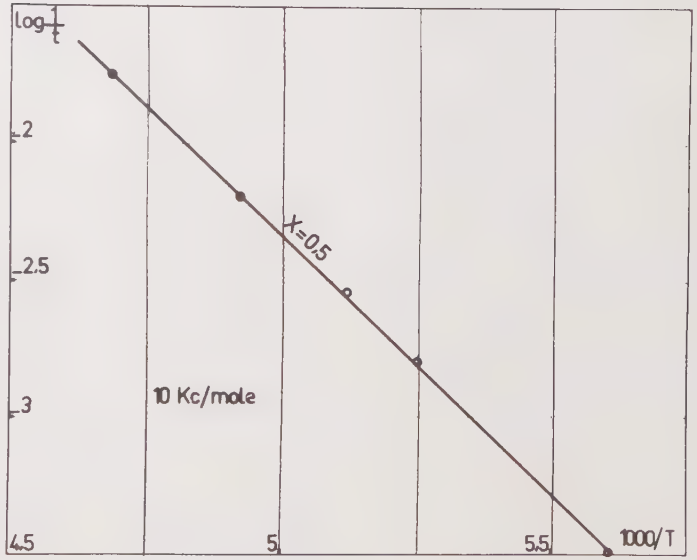


b) Au-dessous de 0°C.

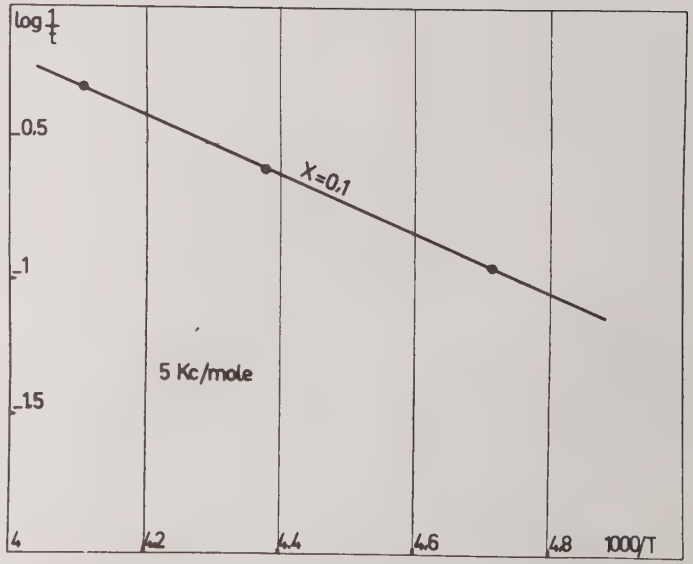
Figure 28 - Diagramme TTT de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ (métal purifié).



a) Plutonium de différente pureté.
(taux de transformation 50 %).

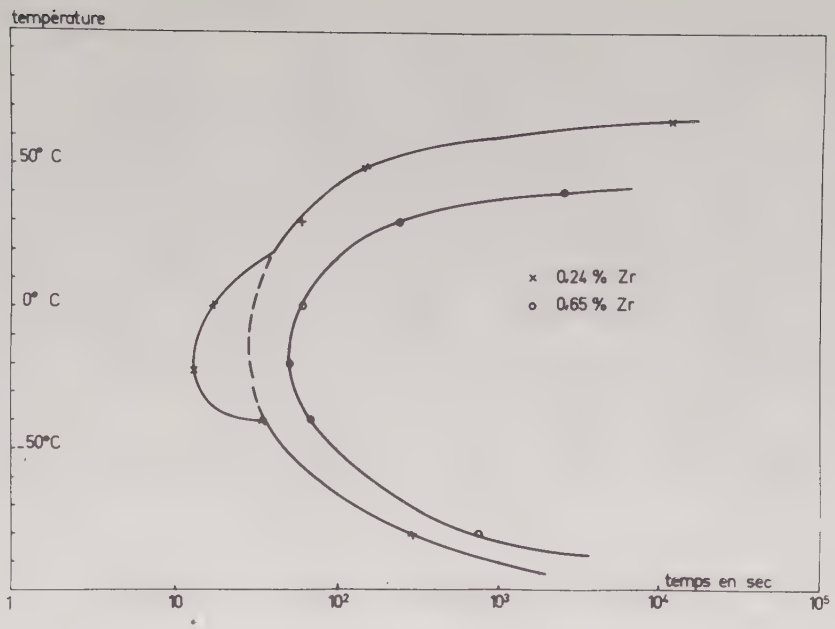


b) Energie d'activation du mécanisme par diffusion.

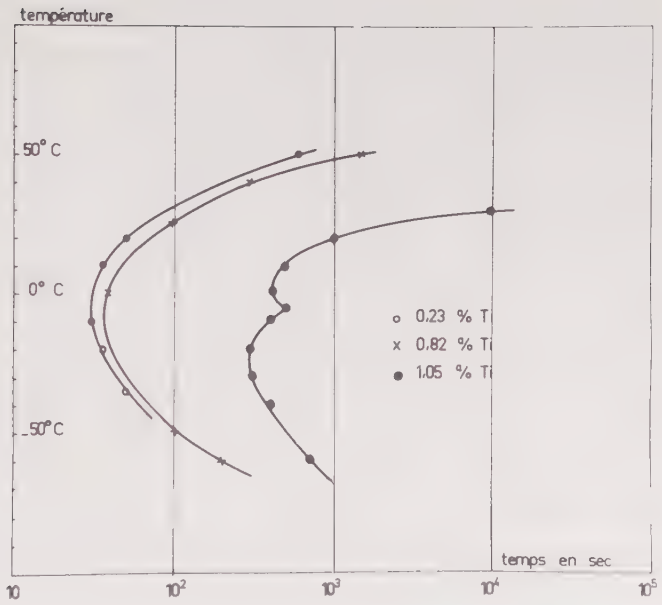


c) Energie d'activation du mécanisme par cisaillement.

Figure 29 - Variation du diagramme TTT avec la pureté (transformation $\beta \longrightarrow \alpha$).

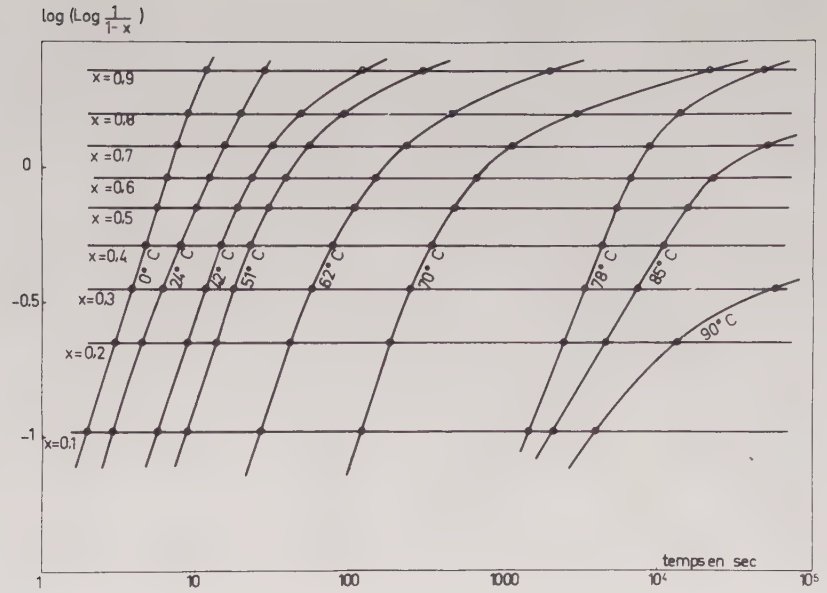


a) Alliages Pu-Zr (d'après Taylor).

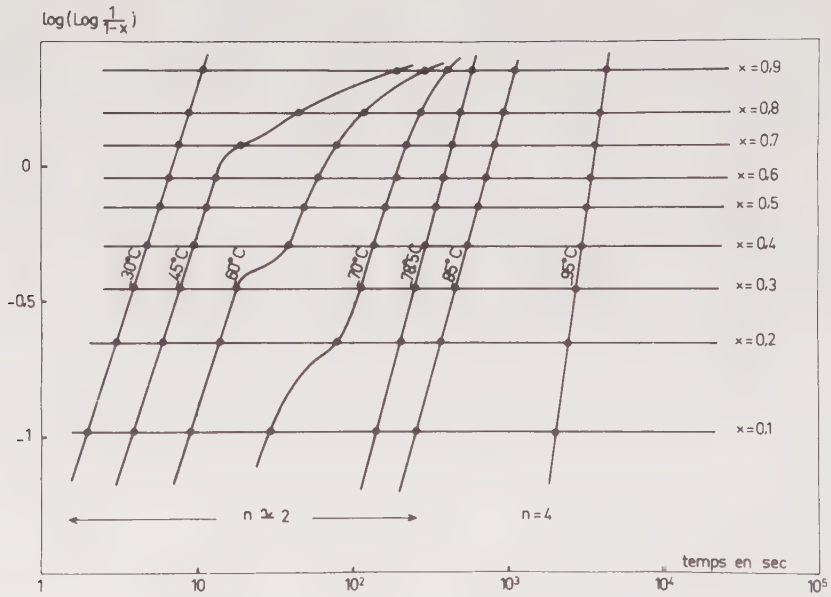


b) Alliages Pu-Ti (d'après Davy et White).

Figure 30 - Diagramme TTT de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ pour différents alliages.

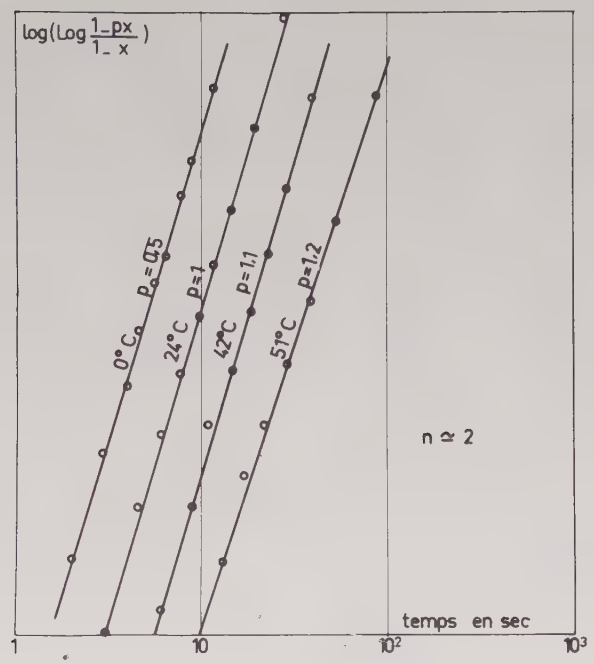


a) Plutonium à 200 p.p.m. (au-dessus de 0°C).

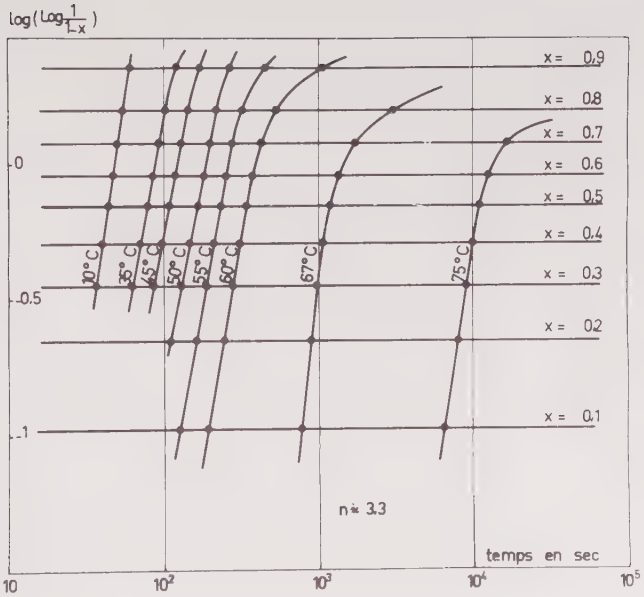


b) Plutonium à 200 p.p.m. (en dessous de 0°C).

Figure 31 - Cinétique de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ (métal purifié).



c) Plutonium à 200 p.p.m. (valeur de p).



d) Plutonium à 400 p.p.m. (au-dessus de 0°C).

Figure 31 bis - Cinétique de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ (métal purifié).

Quant à la constante p qui représente l'action des contraintes sur la vitesse de germination, elle joue un rôle plus important dans la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ que dans la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ où elle n'intervenait pas. Comme la température de transformation est plus basse, les contraintes de transformation n'ont pas le temps de se recuire suffisamment pour empêcher un durcissement de la matrice même après une purification poussée ; on observe donc sur les isothermes, un ralentissement en fin de réaction. Néanmoins, l'influence de la pureté est apparente. Le plutonium à 200 ppm se transforme complètement jusqu'à des températures égales à 80°C (au lieu de 60°C pour le plutonium non purifié). La totalité de la réaction est obtenue grâce au relachement progressif des contraintes au cours du traitement isotherme ; les courbes de transformation sont alors très mal représentées par l'équation d'Avrami modifiée, car on ne peut donner aucune valeur significative de p qui varie au cours du temps. Par contre en dessous de 60°C où la température est trop basse pour amener un recuit des contraintes, les valeurs de p sont du même ordre de grandeur quelque soit le plutonium de départ (figure 31c). Il y a donc en définitive peu de modification dans la constante p ; mais un très net relâchement des contraintes avec la pureté permet d'obtenir la totalité de la transformation à une température d'autant plus élevée que la plutonium est plus pur.

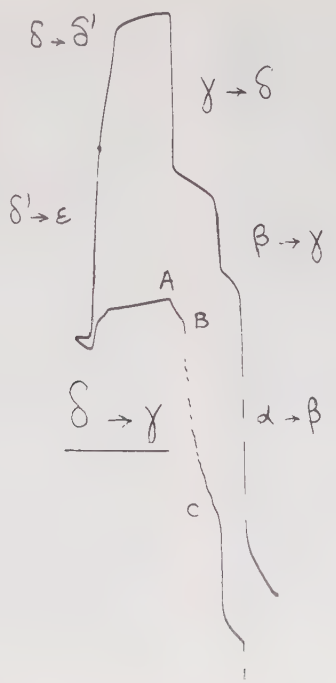
CHAPITRE IV

ÉTUDES DE QUELQUES AUTRES TRANSFORMATIONS

1 - TRANSFORMATION $\delta \longrightarrow \gamma$ -

Comme l'a montré R. Abramson [27], les caractères de la transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ du plutonium pur se voit clairement par dilatométrie. Cette transformation s'étend sur un intervalle de température d'environ 100°C ; elle débute avec une hystérésis qui dépend de la vitesse de refroidissement. Elle se décompose en deux périodes nettement différenciées : l'une apparaît comme une inflexion continue de la courbe dilatométrique (période dite de la brisure), une deuxième lui succède sous forme de variations brusques de longueur de l'échantillon (période de sauts) (figure 32). Etablissant une relation possible entre les deux phases δ et γ, R. Pascard a conclu qu'en dépit de ses aspects différents, la transformation est du type martensitique dans sa totalité [59].

Des résultats récents sont venus remettre en question cette interprétation, du moins en ce qui concerne la période de transformation continue [60] [62]. S'il n'y a guère de doute que la transformation $\delta \longrightarrow Y$ se fasse par cisaillement dans la période des sauts, la possibilité d'obtenir une réaction complète de façon isotherme dans la période de la brisure suggère un mécanisme par diffusion. On a donc essayé de rassembler des renseignements complémentaires propres à éclairer ce problème.



AB : Période de la brisure (transformation continue).

BC : Période des sauts (variations brusques de longueur de l'échantillon).

Figure 32 - Dilatométrie de la transformation $\delta \longrightarrow \gamma$.

a) Caractéristiques. Examen au microscope à platine chauffante.

L'observation microscopique à chaud s'est heurtée à quelques difficultés. La surface de l'échantillon, déjà très déformée après le passage $\alpha \longrightarrow \beta$, devient inexploitable en phase δ après la superposition des deux autres transformations $\beta \longrightarrow \gamma \longrightarrow \delta$ dont les changements de volume sont importants (figure 33). Une seule solution reste possible : fondre l'échantillon sur la platine de façon à effacer toute trace des structures antérieures et examiner les transformations au refroidissement. Les premiers essais se sont soldés par des échecs, en raison de l'oxydation superficielle du plutonium qui réagit à la fusion avec l'atmosphère résiduelle. Pour améliorer les conditions expérimentales, on a monté un getter au titane que l'on évapore sur une paroi à la température de l'azote liquide ; la formation d'une couche superficielle d'oxyde est alors évitée.

On aperçoit sur la figure 33 la succession des différents changements de phase visibles au cours d'un refroidissement à partir de la fusion. La variation de volume au passage liquide $\longrightarrow \varepsilon$ est faible, la surface reste plane et peu marquée ; l'attaque thermique révèle bien les grains. Par contre, la transformation $\varepsilon \longrightarrow \delta' \longrightarrow \delta$ introduit une forte déformation qui masque presque complètement $\delta' \longrightarrow \delta$ (changement de volume de l'ordre de 0,3 %). La transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ débute par diffusion, le vallonnement superficiel s'accentue progressivement. Puis apparaissent les premiers cisaillements, caractérisés par des stries parallèles dans certaines parties de l'échantillon ; la réaction progresse alors par bonds, de façon presque instantanée, entraînant la transformation successive des différents grains δ (à l'intérieur d'un grain δ, les orientations des plaquettes martensitiques sont identiques). Malgré la mauvaise qualité de la surface d'examen, les observations précédentes permettent de conclure en faveur de l'existence de deux mécanismes, l'un par diffusion et l'autre par cisaillement. Des essais de dilatométrie vont nous montrer comment la vitesse de refroidissement peut favoriser l'un des mécanismes aux dépens de l'autre.

b) Cinétique.

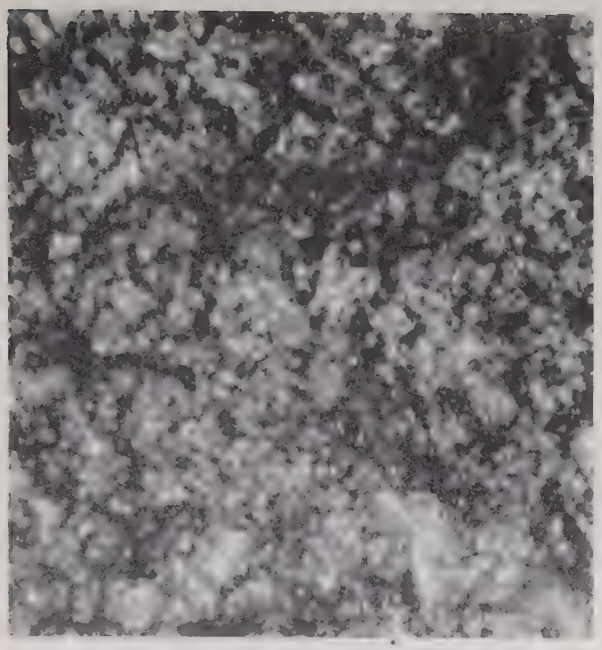
On a tracé les courbes dilatométriques correspondant à des vitesses de refroidissement dont la gamme s'étend de 5°/h à 2 500°/h. L'ensemble des résultats a été rassemblé sous la forme d'un diagramme TTT anisotherme (figure 34a). Pour des trempes très rapides, la transformation se fait complètement suivant un processus martensitique ; dans l'intervalle examiné, à une transformation par diffusion dont l'importance augmente quand la vitesse de refroidissement diminue, succède un mécanisme par cisaillement. Pour obtenir une transformation complète par diffusion, il faut des vitesses de refroidissement extrêmement lentes. Un maintien isotherme d'une durée suffisante, dans tout le domaine de stabilité de la phase γ, conduit à la totalité de la transformation $\delta \longrightarrow \gamma$, ce qui est en accord avec les conclusions de J.M. Taylor [61].

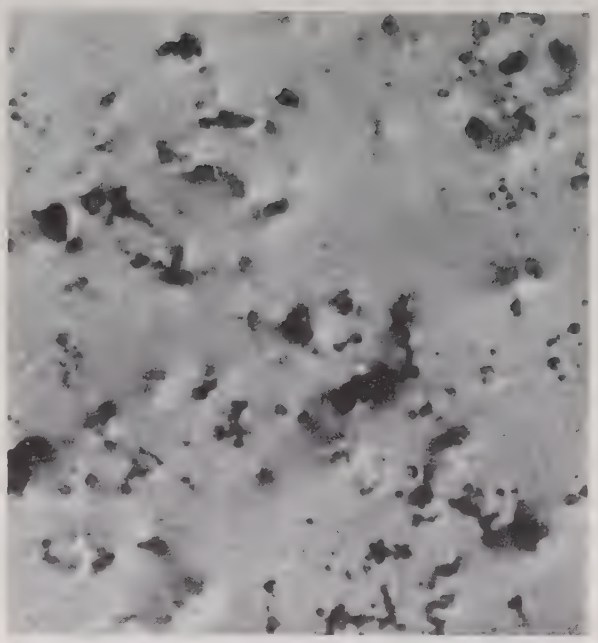
Les caractéristiques de la transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ peuvent s'expliquer (comme dans le cas $\alpha \rightleftarrows \beta$) par l'importance des contraintes de transformation. La transformation martensitique est manifestement anisotherme, elle procède très rapidement dès qu'on a atteint un certain degré de sursaturation ; sa progression n'est limitée que par l'importance relative des termes d'énergie libre et d'énergie mécanique due aux contraintes. Ces contraintes sont suffisantes pour bloquer la transformation au cours d'un refroidissement continu, d'où l'apparition de paliers successifs dus au durcissement progressif de la matrice δ. L'existence de la transformation par diffusion est liée au relâchement des contraintes. Au-dessus de la température M_s, les contraintes se recuisent suffisamment pour permettre une transformation par diffusion dont la cinétique est d'ailleurs extrêmement lente. A basse température, à la précipitation martensitique se superpose une progression par diffusion dont la vitesse dépend de l'évolution des contraintes au cours du temps.

c) Influence de la pureté.

On a repris ces essais en partant d'un métal purifié (plutonium à 200 ppm). Le diagramme TTT a une allure similaire mais la courbe correspondant au mécanisme par diffusion est déplacée vers la gauche (c'est-à-dire vers les temps plus courts) ; le mécanisme par cisaillement reste indépendant de la pureté (figure 34b). On remarque aussi que le domaine de température dans lequel existe la transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ diminue avec un métal de meilleure qualité, puisque les contraintes de transformation sont moins grandes. La réaction peut alors s'effectuer en totalité avant le démarrage de $\gamma \longrightarrow \beta$; pour un plutonium de pureté courante, la transformation $\gamma \longrightarrow \beta$ débute avant la fin de $\delta \longrightarrow \gamma$, ce qui implique la possibilité d'une transformation intermédiaire $\delta \longrightarrow \beta$ (figure 34 bis).

La sensibilité du mécanisme par diffusion à la concentration en éléments d'addition est bien montrée par les résultats de Hocheid et al. [62]. Ainsi quand la teneur en impuretés dépasse la limite de solubilité en phase γ, la cinétique dépend de la quantité de phase précipitée. Si l'on effectue une transformation isotherme par diffusion, les impuretés précipitent en phase γ (la forme

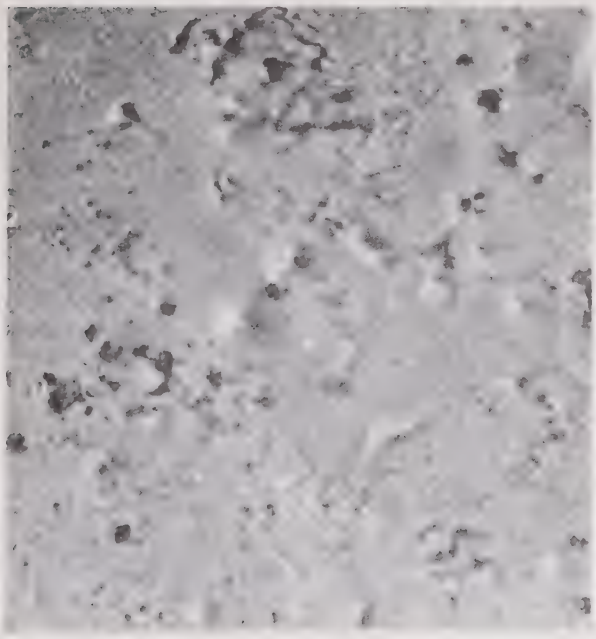


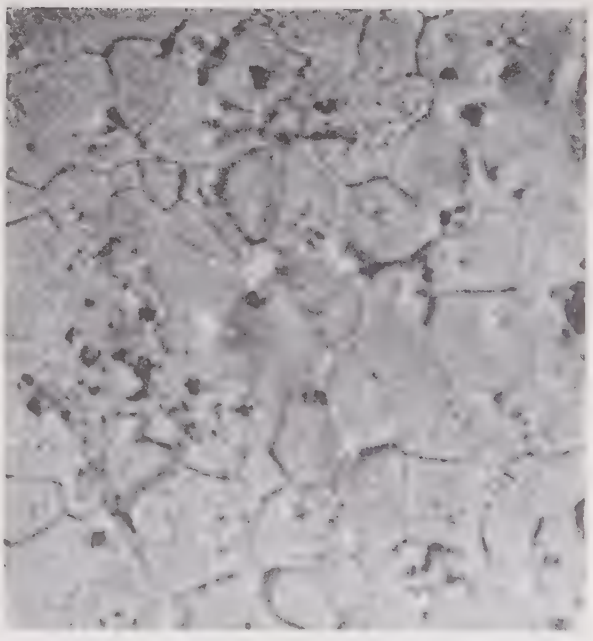


× 500

Phase ε, la surface est inobservable.

Fusion.



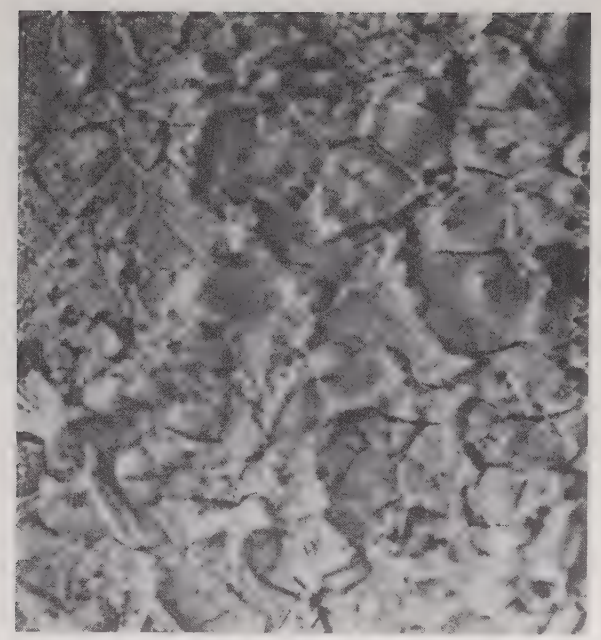


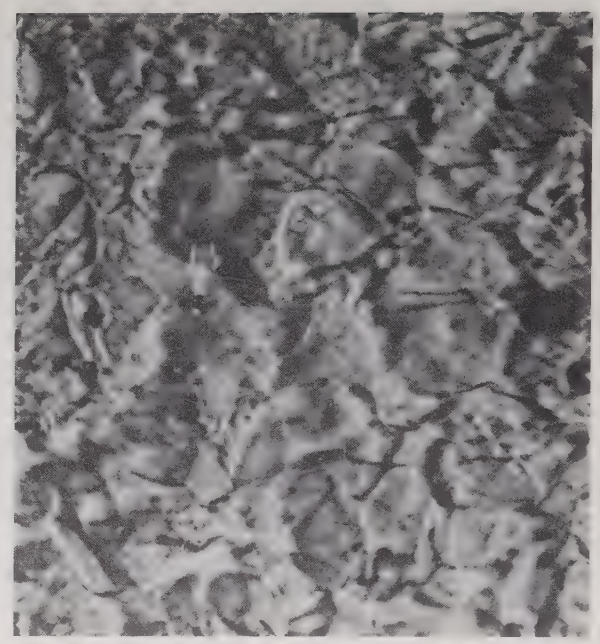
× 500

Début liquide ⟶ ε.

Phase ε, attaque thermique des grains.

Figure 33 - Transformation δ ⟶ γ à la platine chauffante.

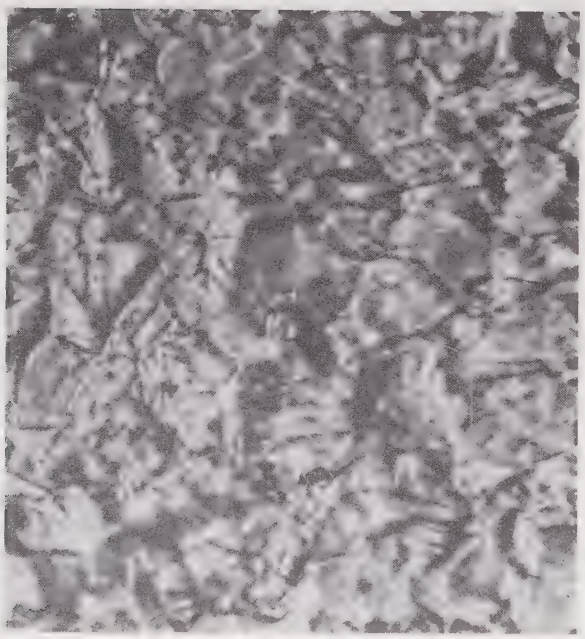




× 500

Phases $\delta' + \delta$.

Phase δ.

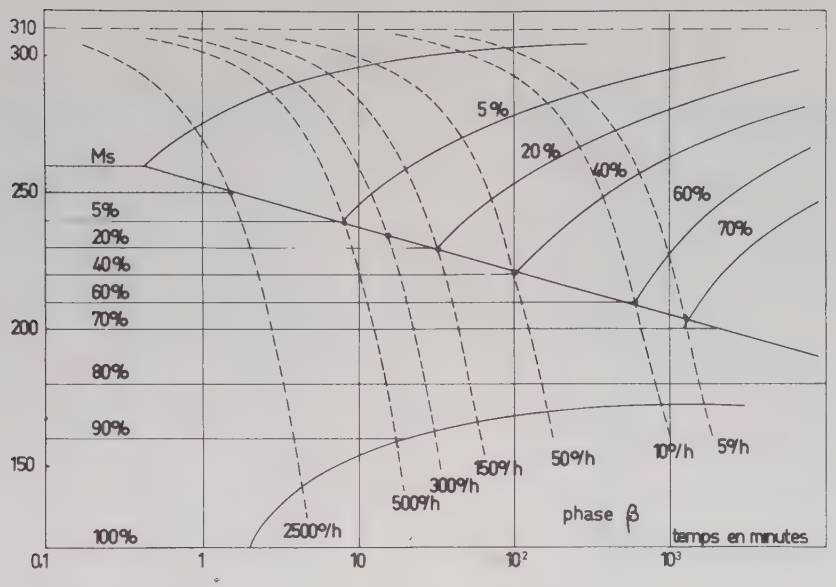


× 500

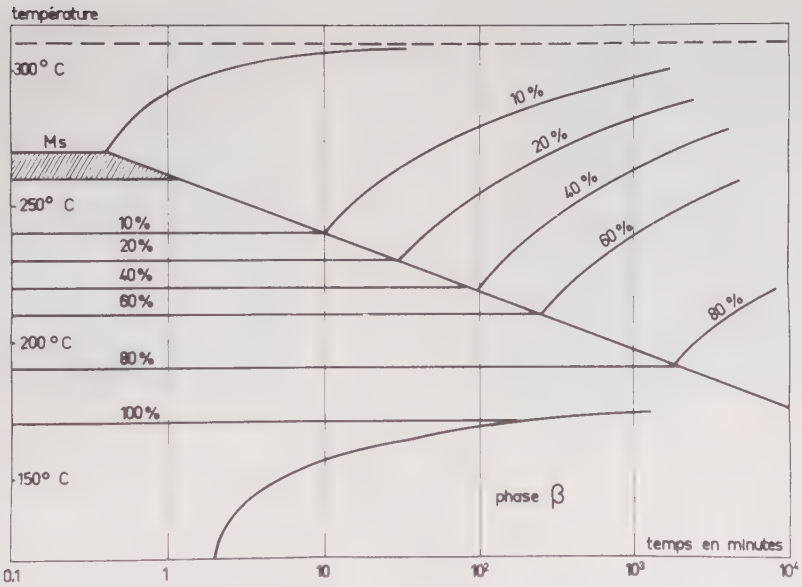
$\delta \longrightarrow \gamma$, mécanisme par diffusion.

$\delta \longrightarrow \gamma$, mécanisme par cisaillement.

Figure 33 bis - (Suite).

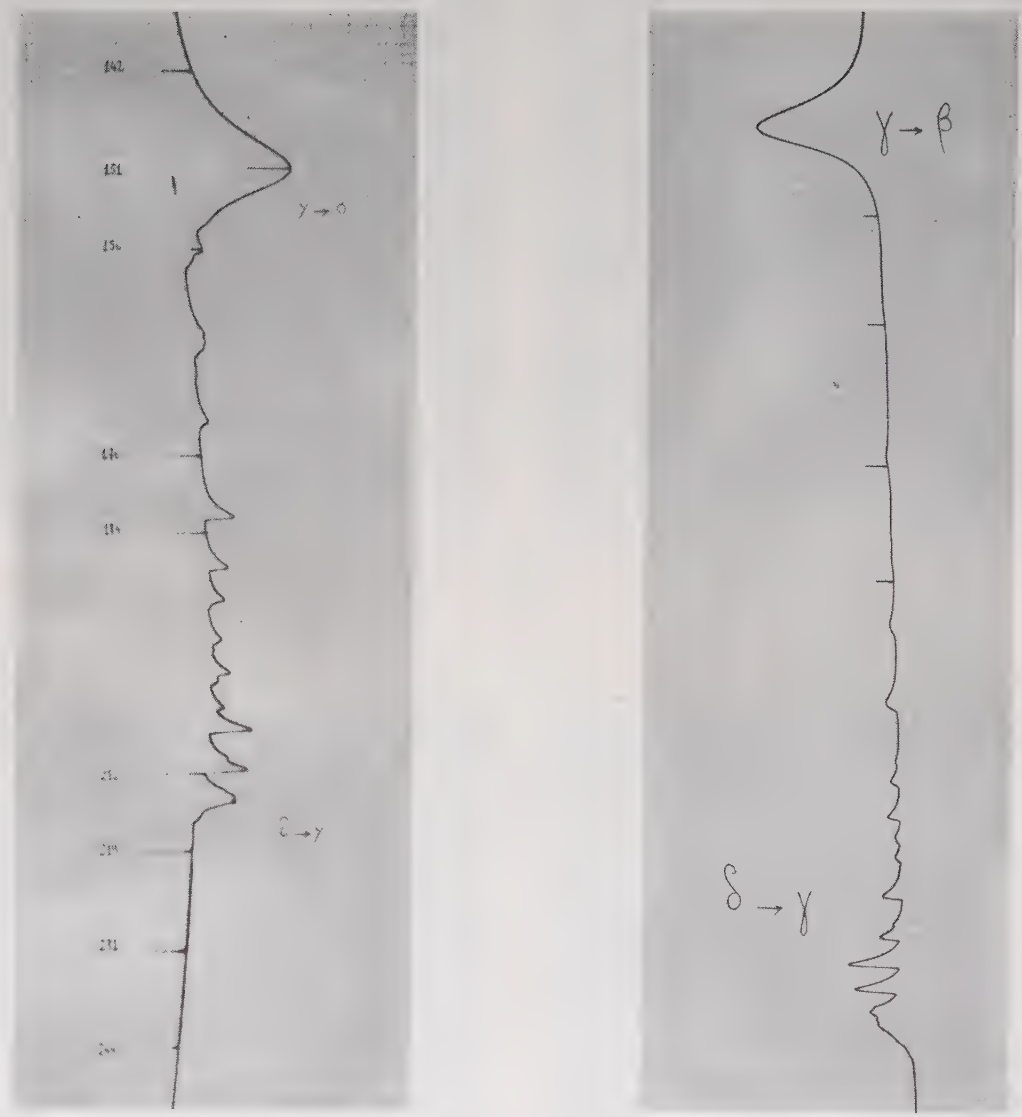


a) Métal non purifié : présence de deux mécanismes.



b) Métal purifié (200 p.p.m. d'impuretés).

Figure 34 - Diagramme TTT de la transformation $\delta \longrightarrow \gamma$.



a) Métal non purifié,
La transformation $\gamma \longrightarrow \beta$ débute avant la fin de $\delta \longrightarrow \gamma$.

b) Métal à 200 p.p.m. d'impuretés $\delta \longrightarrow \gamma$ et $\gamma \longrightarrow \beta$ sont bien séparés.

Figure 34 bis - Transformation $\delta \longrightarrow \gamma$.
Courbes d'analyse thermique différentielle. (vitesse de refroidissement 300°/h).

des précipités en plaquettes du type Widmanstaten suggère une décomposition bainitique), et cette précipitation s'accompagne d'une purification de la phase γ restante ; et, à condition de ne pas homogénéiser l'échantillon par des traitements de longue durée, une plus grande partie de la transformation se fait par diffusion au cycle suivant, puisque la phase δ est plus pure. Au contraire pour un mécanisme par cisaillement où la concentration reste uniforme au passage $\delta \longrightarrow \gamma$, les cycles successifs sont reproductibles. Quand la solubilité augmente de la phase δ à la phase γ (cas de l'uranium), la cinétique du mécanisme par diffusion n'est pas influencée par la présence de l'élément étranger, et l'alliage se comporte comme le plutonium pur.

2 - TRANSFORMATIONS INTERMEDIAIRES -

Dans des conditions expérimentales bien déterminées, il est possible de modifier la succession normale des transformations allotropiques du plutonium, et d'obtenir des transformations intermédiaires entre des phases plus ou moins hors d'équilibre. Un choix convenable des variables comme la température, la pression et la concentration va nous permettre d'étudier ces transformations sur du plutonium pur ou des alliages métastables.

a) Effet de la vitesse de refroidissement : transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$.

Pour de fortes vitesses de refroidissement, on élimine la phase β en passant directement de la phase γ à la phase α. La cinétique de cette transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$ a été suivie par des mesures de résistivité ; au contraire des phases α et β, la variation de résistivité entre β et γ est faible, il est donc facile de différencier nettement les contributions des deux transformations $\gamma \longrightarrow \beta$ et $\gamma \longrightarrow \alpha$. Le diagramme TTT correspondant est formé de deux courbes en C qui se coupent (figure 35). En accord avec les résultats de Nelson [39], on distingue trois régions ; la courbe en C supérieure correspond à la transformation $\gamma \longrightarrow \beta$, à basse température on a le passage direct $\gamma \longrightarrow \alpha$. Entre 80° et 90°C environ, se place un domaine intermédiaire où les transformations $\gamma \longrightarrow \beta$ et $\gamma \longrightarrow \alpha$ coexistent ; la phase β formée dans cet intervalle demeure métastable.

Les expériences récentes de M.E. Faiers et J.S. White [63] concernant l'effet de la vitesse de trempe sur les transformations allotropiques du Pu pur ont montré qu'on ne peut supprimer aucune autre phase, même pour des vitesses de trempe égale à 5 000°C/sec.

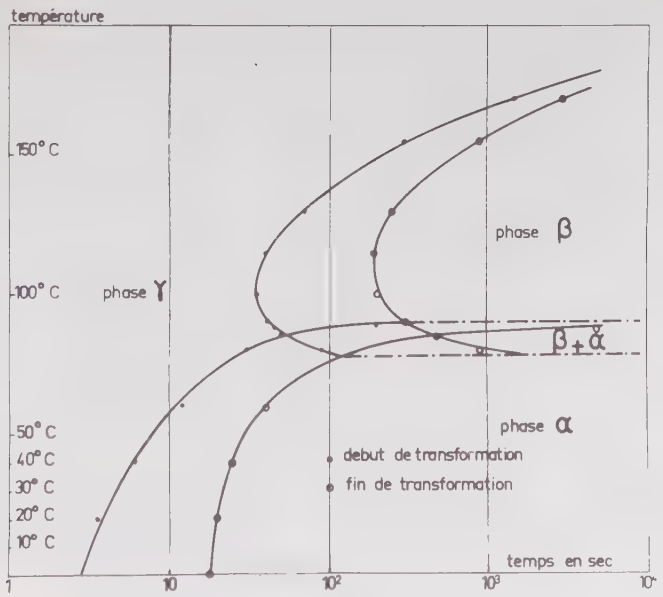


Figure 35 - Diagramme TTT de la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$.

b) Effet de la concentration : transformations $\beta \rightleftarrows \gamma$ et $\delta \rightleftarrows \varepsilon$.

En raison des déformations superficielles, ces transformations sont difficilement observables au microscope à platine chauffante sur du plutonium pur ; on s'est donc tourné vers des alliages stabilisés en phase β et δ.

- Transformation $\beta \rightleftarrows \gamma$ [7].

La phase β a été stabilisée par l'addition de 3a/o de zirconium, l'alliage brut de coulée est parfaitement monophasé (figure 36). Aucun traitement thermique n'a réussi à faire grossir les grains. On voit sur la figure 37 que la transformation débute par l'apparition très nette de joints de grain ; elle se poursuit pendant une dizaine de degrés avec un dégazage assez important qui crée un dépôt d'oxyde épitaxique. A 270°C, il y a une légère précipitation de phase θ sous forme de germes sphériques, et démarrage également de la transformation $\gamma \longrightarrow \delta$. Toutes ces remarques sont en accord avec le diagramme d'équilibre.

En partant de la phase δ, les changements de phase au retour se font avec une forte hystérésis. La transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ (qui n'est pas martensitique dans ce cas) est suivie par une transformation $\gamma \longrightarrow \beta$ très rapprochée. Pour une vitesse de refroidissement suffisamment grande, il n'y a même qu'une seule transformation apparente $\delta \longrightarrow \beta$.

- Transformation $\delta \rightleftarrows \varepsilon$ [7].

On a utilisé un alliage stabilisé en phase δ par de l'aluminium, alliage métastable dont la teneur en Al est égale à 2a/% (pour une concentration supérieure à 0,25 a/%, la transformation $\delta \rightleftarrows \delta'$ est éliminée). Après une élaboration au four à arc, les échantillons bruts de coulée sont homogénéisés à 450°C pendant 250 heures puis trempés ; ils présentent alors une structure à gros grains. Il est indispensable de faire subir à l'échantillon un polissage électrolytique soigné. En effet cet alliage, à température ambiante, se décompose superficiellement sous les contraintes du polissage mécanique, et l'on s'expose au cours de l'examen à la platine chauffante à observer la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ de la couche superficielle écrouie par le polissage ; sur la figure 38a, ce phénomène est particulièrement visible le long d'une rayure de polissage.

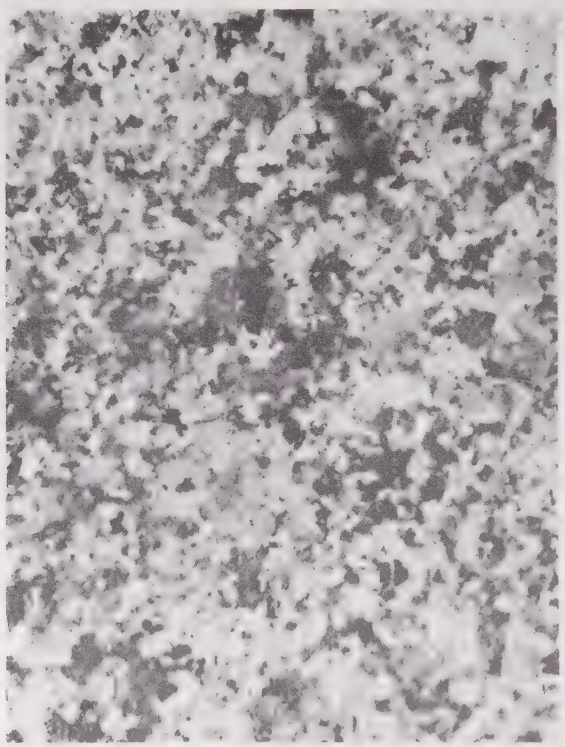
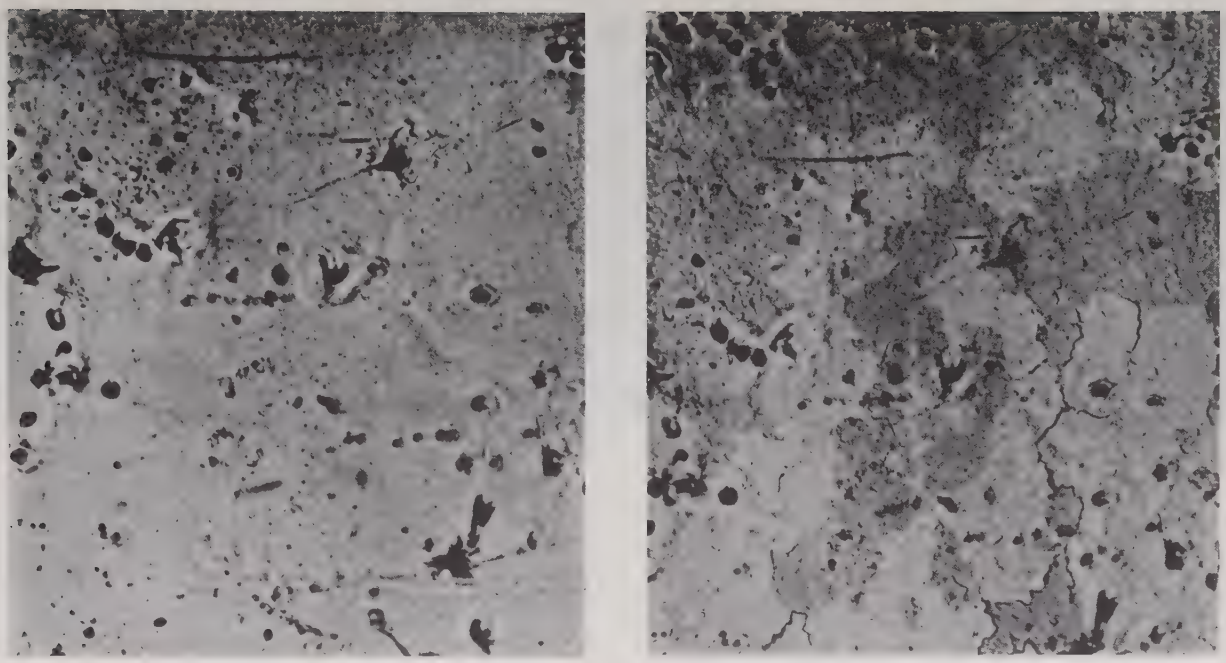


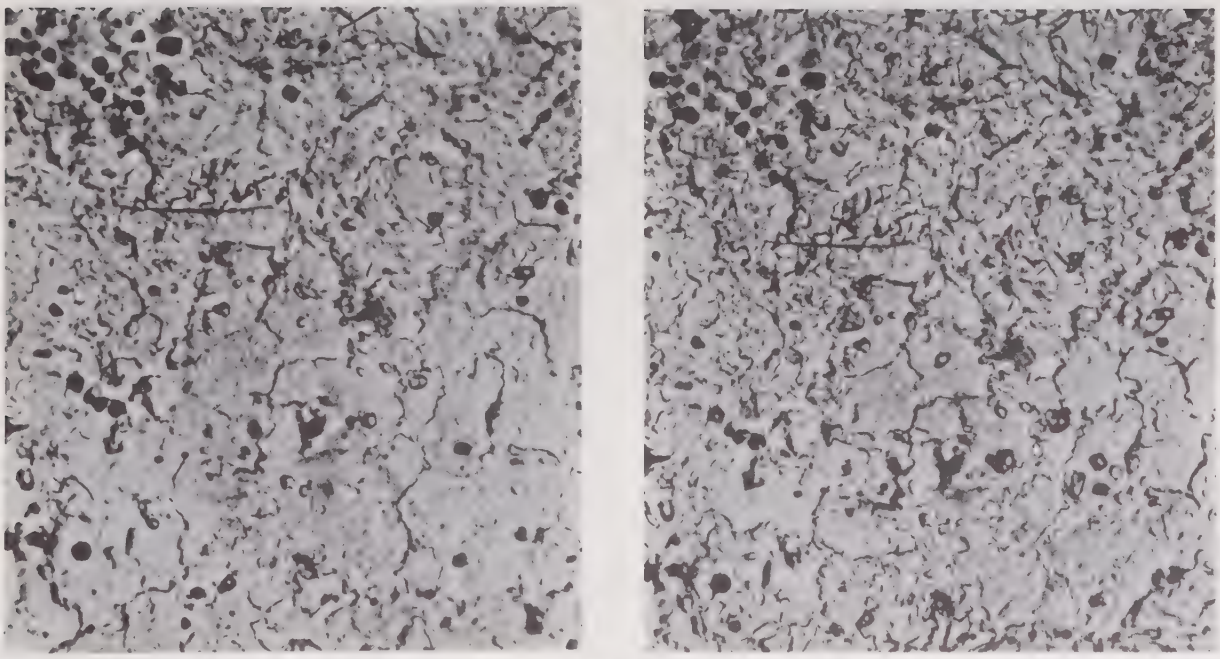
Figure 36 - Stabilisation de la phase β. × 320.



× 200

50°C, phase β.

256°C, β ⟶ γ.

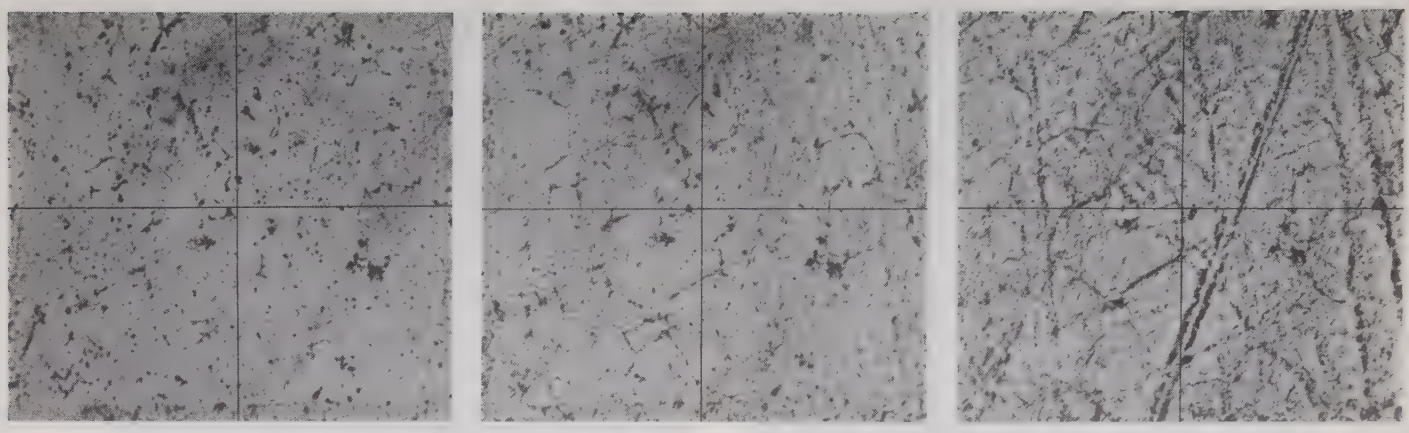


× 200

270°C, [illegible].

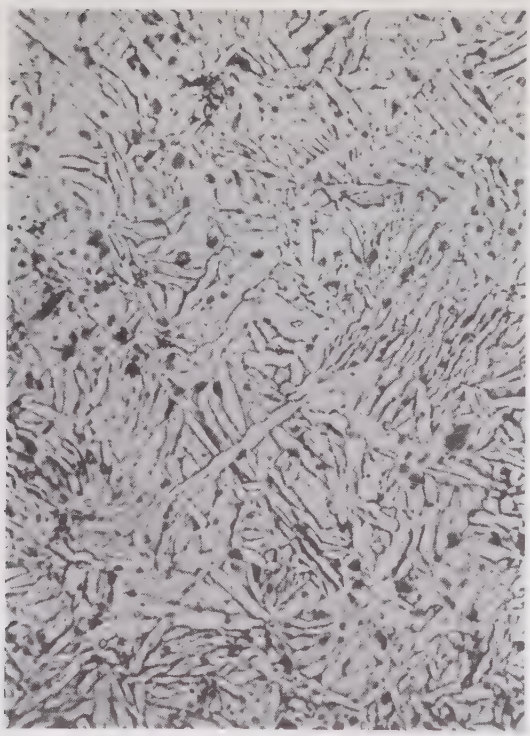
280°C, [illegible], début de [illegible].

Figure 37 - Transformation β ⟶ γ à la platine chauffante.

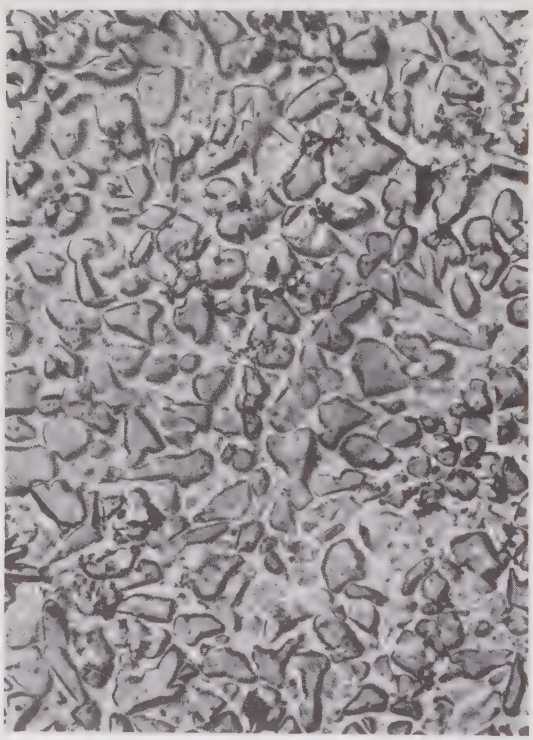


25°C, phase α — 118°C, début α ⟶ β — 140°C, phase β

Transformation de la couche écrouie par le polissage mécanique dans un alliage métastable.



Sous-structure, × 650
refroidissement rapide.



Sous-structure, × 150
refroidissement lent.

Réseau de polygonisation de la phase δ.

Figure 38 - Décomposition de la phase δ métastable.

Le déroulement de la transformation $\delta \rightleftarrows \varepsilon$ est indiqué sur la figure 39. La germination se fait principalement aux joints de grain ; le développement de la réaction provoque une déformation de la surface de plus en plus marquée, surtout accentuée aux anciens joints de grain δ ; la transformation s'étend sur plus de 100°C. Au refroidissement apparaît un réseau de polygonisation de la phase δ, dont l'aspect dépend de la vitesse de passage $\varepsilon \longrightarrow \delta$ (figure 38). Ce réseau a même origine que la sous-structure observée sur le plutonium pur ; il est dû aux contraintes créées par la variation de volume à la transformation $\varepsilon \longrightarrow \delta$. Mais au lieu d'avoir une précipitation d'impuretés comme dans le cas d'un métal non allié, ce réseau de polygonisation est constitué par un appauvrissement local en aluminium (le diagramme Pu-Al est péritectique). La teneur en Al s'abaissant dans les parois du réseau, il se produit une décomposition de la phase δ métastable qui se transforme en phase α, entourant une région de phase δ stable enrichie en aluminium ; cet aspect se remarque bien sur la figure 40.

En définitive les transformations $\beta \rightleftarrows \gamma$ et $\delta \rightleftarrows \varepsilon$ d'alliages stabilisés en phase β et δ obéissent à un mécanisme de diffusion. D'après les renseignements indirects donnés par l'analyse thermique ou la dilatométrie, et d'après ce que l'on a pu entrevoir au microscope à platine chauffante, rien ne laisse supposer que les phénomènes soient différents dans le cas du plutonium pur.

c) Effet de la pression : transformation $\delta \longrightarrow \alpha$.

Plusieurs résultats expérimentaux ont montré que la phase δ métastable pouvait se transformer directement en phase α à très basse température ou sous compression [64] [65] ; la transformation est d'ailleurs réversible ou non suivant la concentration de l'alliage. En dépit de leur structure cristallines très différentes, il semble qu'on puisse envisager un mécanisme par cisaillement. C'est dans le but de vérifier cette hypothèse que quelques essais ont été entrepris sur un alliage métastable Pu-Al à faible teneur en aluminium ; la composition de cet alliage, et les traitements thermiques qu'il a subis, sont identiques à ceux du paragraphe précédent.

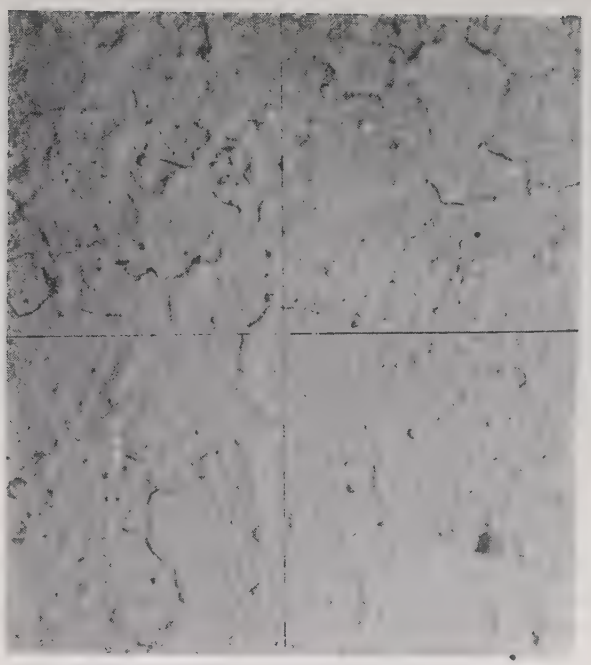
On a mis en évidence l'effet de la pression et de la température sur la transformation $\delta \longrightarrow \alpha$. Au départ, l'échantillon est formé de gros grains polygonaux ; après compression, la microstructure est caractéristique d'une transformation martensitique (figure 41b). Un échantillon a été également maintenu à la température de l'azote liquide pendant plusieurs heures, après un polissage électrolytique préalable. L'examen micrographique indique que la phase α a précipité sous forme de plaquettes (figure 41d) ; la réaction s'accompagne d'une forte déformation plastique de la phase δ due à la variation de volume (figure 41c).

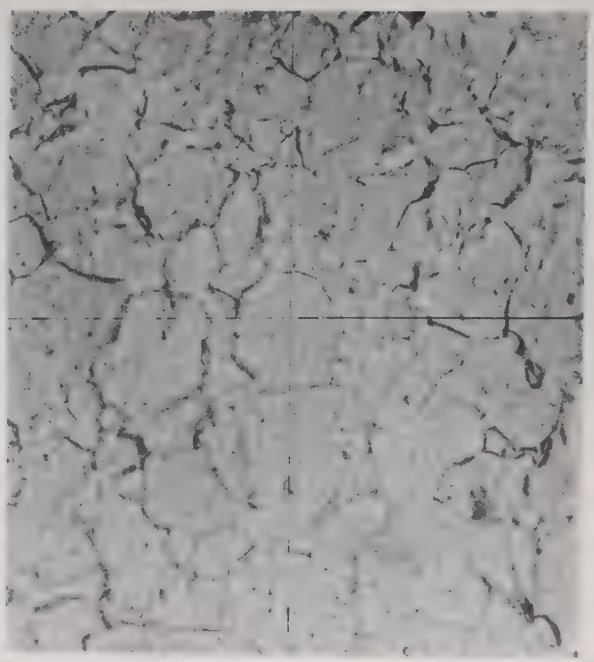
Si la transformation $\delta \longrightarrow \alpha$ se fait par cisaillement, les deux structures doivent présenter une étroite similitude. Récemment, W.M. Lomer [66] a proposé une matrice de correspondance entre les deux réseaux. Du point de vue cristallographique, le mécanisme est le suivant : la maille du plutonium α monoclinique comporte 16 atomes qui sont situés dans deux plans parallèles à (010) [67] ; il s'agit d'extraire de la structure δ (cubique à faces centrées avec 4 atomes par maille) une maille voisine de celle de α. Le paramètre b s'identifie facilement avec le paramètre a_0 de δ ; les axes a et c doivent se trouver dans un plan perpendiculaire, dans lequel on choisit alors $a = a_0\sqrt{2}$ et $c = a_0\sqrt{17/2}$ (figure 42a).

$a = a_0\sqrt{2} = 6,557$ $b = a_0 = 4,637$ $c = a_0\sqrt{\frac{17}{2}} = 13,52$ $\beta = 104°1$	structure approchée	$a = 6,183$ $b = 4,822$ $c = 10,963$ $\beta = 101°79$	structure réelle

Il reste à déterminer le cisaillement qui fera passer d'un système à l'autre. Le cisaillement homogène indiqué dans la figure 42b amène la structure δ en coïncidence avec la structure α approchée ; les réajustements atomiques nécessaires pour retrouver la structure α réelle demeurent limités (ils sont indiqués par des flèches dans la figure 42b).

Le fait que la transformation $\delta \longrightarrow \alpha$ se fasse par cisaillement dans le cas de l'alliage étudié n'exclut évidemment pas tout autre mécanisme suivant la nature et la concentration de l'élément d'addition. Les résultats de M.E. Faiers et al., et de H.R. Gardner, sur des alliages Pu-Ga à faible teneur en gallium, le montrent bien ; et on doit s'attendre comme pour l'uranium faiblement allié à des transformations par diffusion, bainitique ou martensitique [68] [69].

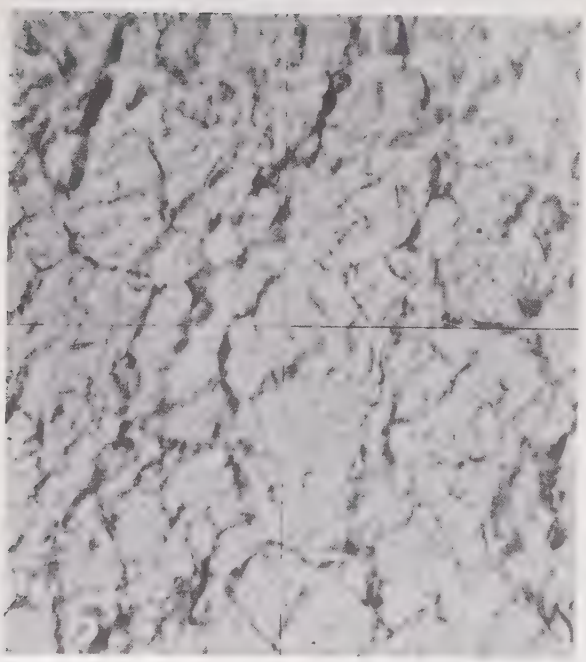


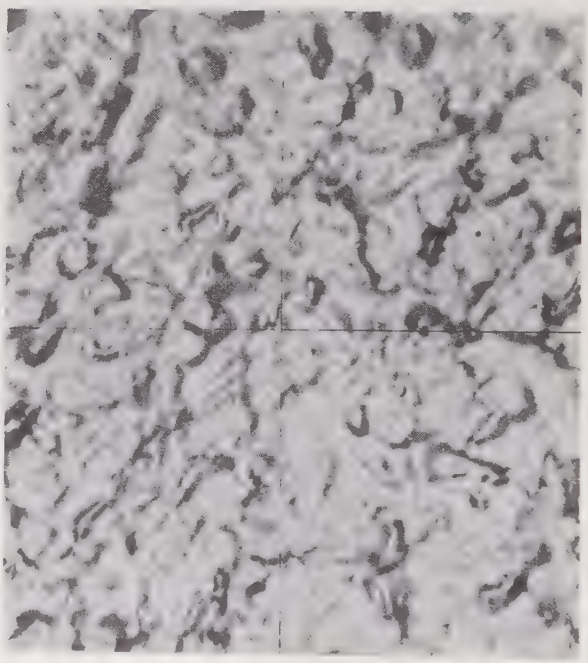


× 200

360°C, phase δ.

580°C, δ ⟶ ε
germination aux joints de grain.



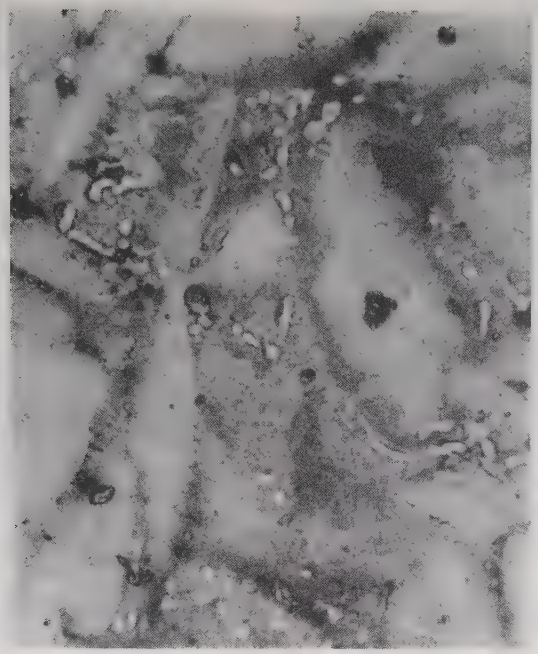


× 200

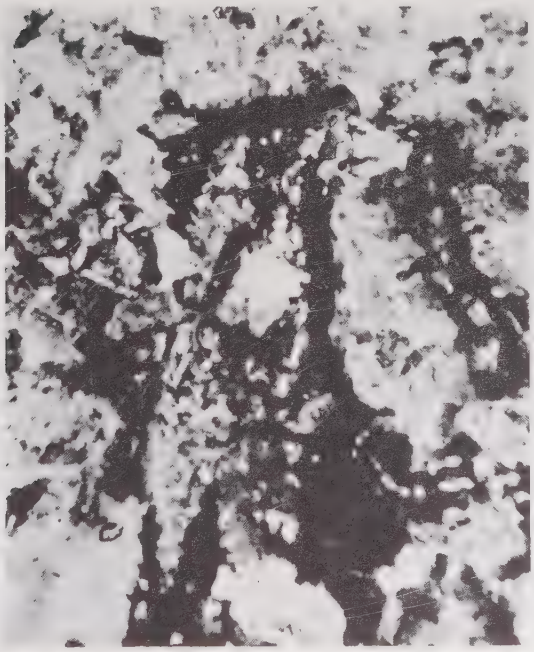
660°C, phase ε.

440°C, réseau de polygonisation formé au passage ε ⟶ δ.

Figure 39 - Transformation $\delta \rightleftharpoons \varepsilon$ à la platine chauffante.

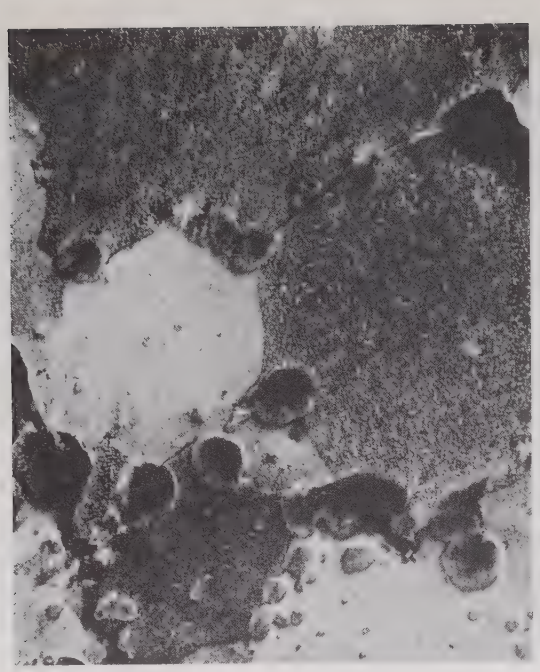


a) Sous-structure de la phase δ (oxydation superficielle). × 500.



b) Même plage en lumière polarisée. × 500.

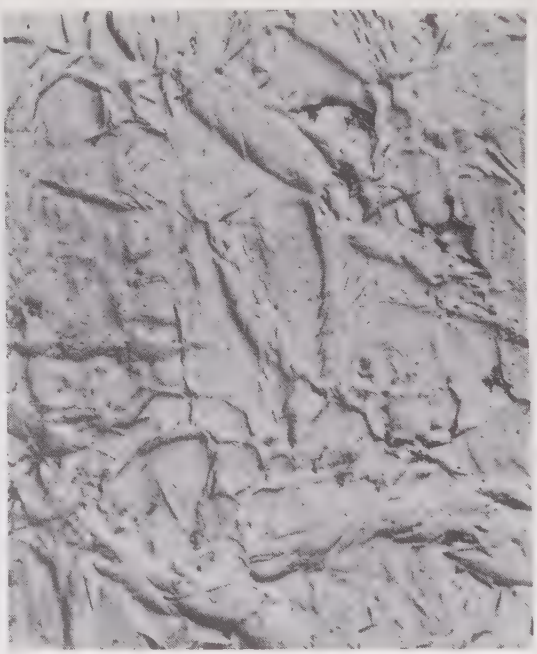
Figure 40 - Transformation $\delta \longrightarrow \alpha$ de la phase δ métastable dans les parois de la sous-structure.



a) Au départ, gros grains polygonaux, × 450.

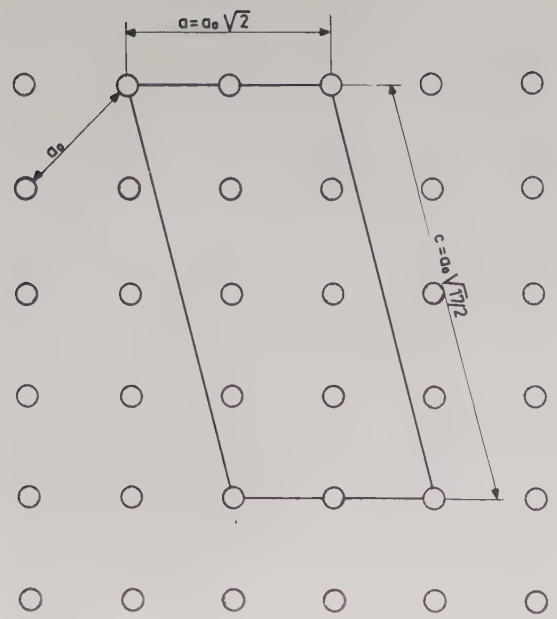
b) Après déformation : les rayons X confirment la présence des deux phases α et δ, × 450.

c) Après trempe à basse température. Déformations superficielles observées sur une face préalablement polie, × 320.

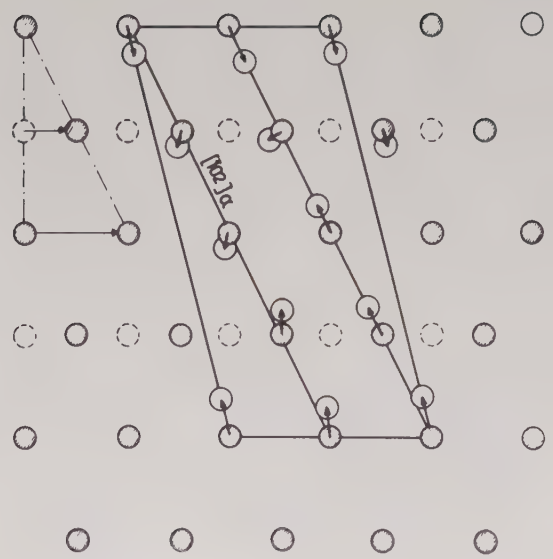


d) Après polissage électrolytique, × 320.

Figure 41 - Transformation δ ⟶ α martensitique.



a) On extrait une maille α approchée de l'arrangement cubique à faces centrées. Les cercles pleins représentent les positions atomiques de Puδ dans une face de cube.



b) Un cisaillement homogène amène la structure δ en coïncidence avec la structure α approchée. Cercles pleins : positions atomiques dans δ après cisaillement ; cercles vides : positions atomiques dans la structure α réelle.

Figure 42 - Cristallographie de la transformation $\delta \longrightarrow \alpha$.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude des transformations allotropiques du plutonium nous a amenés tout d'abord à développer la métallographie du plutonium (examen en lumière polarisée, attaque électrolytique, dépôt de couches épitaxiques d'oxyde). On a pu mettre ainsi en évidence une sous-structure de polygonisation de la phase δ formée par le passage des points de transition $\varepsilon \longrightarrow \delta' \longrightarrow \delta$. L'observation directe à haute température a été rendue possible grâce à un microscope à platine chauffante fonctionnant sous ultra-vide. Pour connaître l'influence de la pureté sur les transformations allotropiques, le plutonium a été purifié par fusion de zone et électrodiffusion. On a utilisé la fusion de zone horizontale dans un creuset de cuivre refroidi, avec chauffage par bombardement électronique. La plupart des impuretés en concentration importante dans le plutonium se déplacent pour des vitesses de la zone fondue égale à 8 mm/h ; le rendement de la purification augmente pour une vitesse de 4 mm/h. Par diffusion électrique, les impuretés de substitution (c'est-à-dire pratiquement les impuretés métalliques), migrent vers l'anode, tandis que les éléments d'insertion (B, C) se dirigent vers la cathode ; l'effet est d'autant plus marqué que la température est plus élevée, quelle que soit la phase considérée. A l'aide de ces traitements successifs, on a obtenu à partir d'un plutonium de pureté nucléaire courante un métal dont la teneur est voisine de 200 ppm ; l'efficacité de la purification a été suivie par des analyses spectrographiques ou chimiques, par des contrôles métallographiques, par des mesures de résistivité à basse température et par recristallisation sous pression.

Les caractéristiques de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ont été déterminées au moyen de méthodes comme l'analyse thermique simple ou différentielle, les mesures de résistivité ou l'examen microscopique à chaud. L'hystérésis entre les points de transition au chauffage et au refroidissement est importante. La cinétique présente des composantes athermiques très prononcées au voisinage de la température d'équilibre ; elle obéit à une loi du type : $\text{Log} \frac{1 + px}{1 - x} = At^n$. On constate dans la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ la présence d'une période d'induction où la vitesse de réaction est anormale ; au cours d'un cyclage thermique autour du point de transformation, la température de transition $\beta \longrightarrow \alpha$ s'abaisse sans qu'il y ait de variation pour $\alpha \longrightarrow \beta$. On observe également un effet de mémoire après une transformation partielle $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \alpha$.

Ces particularités de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ trouvent leur origine dans la présence de contraintes internes qui se développent au cours de la réaction. On distingue entre contraintes mécaniques dues au changement de volume à la transition (elles sont responsables de l'hystérésis et du caractère athermique de la cinétique), et contraintes cristallographiques introduisant un écrouissage de la phase α (effet sur la période d'induction de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ et sur le déplacement de la température de transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ au cours du cyclage). L'existence de ces contraintes cristallographiques suppose un mécanisme bien particulier de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ qui se voit confirmé par le tracé du diagramme TTT ; il se présente sous la forme de deux courbes en C qui s'interpénètrent, l'une correspondant à un mécanisme par diffusion et l'autre à un mécanisme par cisaillement.

On donne une évaluation approximative de ces contraintes de transformation. En raison de la possibilité d'une transformation martensitique $\beta \longrightarrow \alpha$, leur rôle dans la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sera différent suivant qu'il s'agit de contraintes hydrostatiques ou non. Les contraintes hydrostatiques ont pour effet de déplacer la température de transition $\alpha \longrightarrow \beta$ suivant la relation de Clapeyron ; on a profité de cette caractéristique pour obtenir du plutonium à gros grains (cristaux de l'ordre du millimètre). Les contraintes non hydrostatiques n'agissent pas sur la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ qui se fait par diffusion ; par contre la composante tangentielle de ces contraintes peut favoriser le mécanisme par cisaillement de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$. Au point de vue cinétique,

on discute de la signification du facteur p dans l'équation d'Avrami modifiée par la présence des contraintes ; ce terme représente l'action des contraintes sur la vitesse de germination. Quand p est négatif (cas de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ où la précipitation de la phase transformée provoque un durcissement de la matrice), les contraintes hydrostatiques ralentissent la réaction en augmentant l'énergie libre de formation du germe. Au contraire, la cinétique est accélérée par les contraintes non hydrostatiques qui entraînent une déformation plastique et une augmentation du coefficient de diffusion (p positif).

L'influence de la pureté sur la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ se traduit essentiellement par une diminution des contraintes internes (amélioration des propriétés mécaniques des phases α et β), par un relâchement des contraintes au cours du temps (recristallisation ou polygonisation), par l'intervention d'un deuxième mécanisme (transformation $\beta \longrightarrow \alpha$). On observe donc d'une façon générale une réduction de l'hystérésis (la réaction peut s'effectuer totalement à une température plus proche de la température d'équilibre), un durcissement de la matrice qui varie au cours du temps (p n'est pas constant dans une transformation isotherme), une modification de la vitesse de croissance des germes avec l'apparition d'un nouveau mécanisme (effet sur la valeur de l'exposant n de l'équation d'Avrami, qui représente la contribution de la vitesse de croissance à la cinétique).

La transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ devient pratiquement indépendante des contraintes, tant pour la température de transition que pour la cinétique. L'énergie d'activation passe de 33 Kc/mole pour un plutonium de pureté nucléaire courante à 21 Kc/mole pour un métal à 200 ppm d'impuretés. La vitesse de croissance limitée par les contraintes pour un plutonium non purifié reste constante après purification, si bien que n augmente de 2 à 4.

L'importance de la transformation martensitique $\beta \longrightarrow \alpha$ grandit avec la pureté, sans qu'il y ait beaucoup de variation du mécanisme par diffusion (l'allure générale du diagramme TTT est identique, mais il y a un déplacement vers les temps plus courts). L'énergie d'activation du mécanisme par diffusion est de l'ordre de 10 Kc/mole quelle que soit la pureté ; pour le mécanisme par cisaillement, on obtient une valeur voisine de 5 Kc/mole. L'exposant n des formules de cinétique diminue de 4 à 2, ce qui est en accord avec une croissance anisotrope liée à la transformation martensitique.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ procède par deux mécanismes distincts :

- La transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ se fait par diffusion au voisinage de la température d'équilibre, sinon elle est martensitique.

- La transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ se fait toujours par diffusion, sauf pour la phase α d'origine martensitique qui subit alors une transformation par cisaillement loin de l'équilibre.

- Tous les caractères de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ s'expliquent par l'action des contraintes internes.

On a étudié également quelques autres transformations du plutonium pur ou allié. Le tracé du diagramme TTT anisotherme combiné à l'observation microscopique à chaud montre que la transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ se fait par diffusion ou par cisaillement suivant les conditions expérimentales ; la courbe relative à la transformation par diffusion se déplace vers les temps plus courts après purification. Un certain nombre de transformations intermédiaires entre des phases hors d'équilibre peuvent exister. Le diagramme TTT de la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$ a été tracé. Les transformations $\beta \rightleftharpoons \gamma$ et $\delta \rightleftharpoons \varepsilon$ sur des alliages stabilisés en phase β et δ s'effectuent par diffusion, par contre la transformation $\delta \longrightarrow \alpha$ est martensitique (pour un alliage Pu-Al à 2a/% en aluminium).

ANNEXE

CONTRAINTES INTERNES CRÉÉES PAR LA VARIATION DE VOLUME ACCOMPAGNANT UN CHANGEMENT DE PHASE

A - DEFORMATION ELASTIQUE DE SPHERES ET D'ENVELOPPES SPHERIQUES -

Soit une sphère creuse de rayon intérieur r_i et de rayon extérieur r_o ; elle subit intérieurement une pression uniforme p_i, et extérieurement une pression p_o. En un point quelconque r de la couche sphérique, la tension radiale σ_r et la tension tangentielle σ_t ont pour valeur :

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &= \left[\lambda + \frac{2\mu}{3}\right]\theta - 4\,\frac{\mu k}{r^3} \\ \sigma_t &= \left[\lambda + \frac{2\mu}{3}\right]\theta + 2\,\frac{\mu k}{r^3} \end{aligned}\right\} \qquad \text{avec} \qquad \begin{aligned} \theta &= \gamma \cdot \frac{\alpha^3 p_i - p_o}{1 - \alpha^3} \\ k &= \frac{1}{4\mu} \cdot \frac{r_i^3}{1 - \alpha^3} \cdot (p_i - p_o) \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{r_i}{r_o} \quad , \quad \rho = \frac{r_i}{r} \quad , \quad \gamma = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} = \frac{3(1 - 2\sigma)}{E} \quad \text{module de compressibilité}$$

(λ et μ constantes élastiques, σ coefficient de Poisson, E module d'Young).

B - TRANSFORMATION $\alpha \longrightarrow \beta$ -

a) Déformation élastique.

Considérons un germe β de rayon r_o apparaissant dans une matrice α. Comme le module d'Young varie d'un facteur 3 à 4 entre les deux phases α et β, on peut négliger en première approximation la déformation élastique de la phase α devant celle de la phase β. On se trouve dans le cas d'une sphère pleine soumise à une pression extérieure P.

$$\left.\begin{aligned} r_i &= 0 \\ p_o &= P \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} \theta &= \gamma P \\ h &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \sigma_r = \sigma_t = \frac{\theta}{\gamma} = -P$$

On obtient une déformation homogène isotrope. On relie la pression P à la variation de volume dv en écrivant que :

$$\frac{dr}{r} = \frac{1}{3}\,\frac{dv}{v} = \frac{\theta}{3} = -\frac{\gamma}{3}\,P$$

$$\boxed{P = -\frac{E}{3}\,\frac{dv}{v}\,\frac{1}{1 - 2\sigma}} \qquad (1)$$

b) Déformation plastique.

La formule précédente donne une valeur bien supérieure à la limite élastique Y du plutonium β. Le critère de Coulomb dit qu'il y aura déformation plastique si $\sigma_t - \sigma_r \geqslant Y$. Le cas étudié au paragraphe précédent ne donne aucune déformation plastique, mais il est loin de la réalité. En fait, la germination se fait de préférence aux défauts du réseau cristallin (surface, impuretés, trous). Voyons maintenant comment se comporte un germe β se développant autour d'un rayon central ; il est soumis de la part du milieu extérieur (phase α) à une pression P.

$$\left.\begin{array}{l} p_o = P \\ p_i = P' \\ \alpha \neq 0 \end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{l} \theta = -\gamma P \\ k = \dfrac{1}{4\mu} r_i^3 (P' - P) \end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{l} \sigma_r = -P - \rho^3 (P' - P) \\ \sigma_t = -P + \dfrac{\rho^3}{2} (P' - P) \end{array}\right\}$$

à la surface de noyau central, on a $\sigma_r = -P'$, $\sigma_t = -\dfrac{3P}{2} + \dfrac{P'}{2}$, $\sigma_t - \sigma_r = \dfrac{3}{2}(P' - P)$, il y aura donc en général déformation plastique de la phase β. Pour $P' = 0$, on se trouve dans le cas d'une cavité, ou d'une impureté très déformable. Si le module d'Young de l'impureté est au contraire très importante, $P \ll P'$, $\sigma_r = -P'$, $\sigma_t = \dfrac{P'}{2}$.

C - TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \alpha$ -

a) Déformation élastique.

Considérons un germe α de rayon r_i apparaissant dans une matrice β de rayon r_o. En négligeant comme auparavant la déformation élastique de la phase α devant celle de β, il s'agit de traiter le cas d'une sphère creuse soumise à une pression intérieure P et à une pression extérieure nulle.

$$\left.\begin{array}{l} p_o = 0 \\ p_i = P \end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{l} \theta = \gamma \dfrac{\alpha^3}{1 - \alpha^3} P \\ k = \dfrac{1}{4\mu} \dfrac{r_i^3}{1 - \alpha^3} P \end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{l} \sigma_r = P \dfrac{(\alpha^3 - \rho^3)}{1 - \alpha^3} \\ \sigma_t = \dfrac{P}{2} \dfrac{(2\alpha^3 + \rho^3)}{1 - \alpha^3} \end{array}\right\}$$

On relie la pression P à la variation de volume dv en écrivant que

$$\frac{dr}{r} = \frac{1}{3}\frac{dv}{v} = \frac{\theta}{3} + \frac{k}{r^3} = \frac{P}{2E(1 - \alpha^3)} [2(1 - 2\sigma)\alpha^3 + \rho^3 (1 + \sigma)]$$

La parenthèse se simplifie pour $\sigma = 0,2$ si on néglige les termes du second ordre pour α petit, et on obtient à la surface du germe α.

$$\boxed{P = \frac{E}{3}\frac{dv}{v}\frac{1}{1 - 2\sigma}(1 - 2\alpha^3)} \qquad (2)$$

b) Déformation plastique.

Il y aura déformation plastique pour $\sigma_t - \sigma_r = Y$, ce qui donne une limite supérieure P_c pour laquelle la déformation plastique s'amorcera ; à cette pression P_c correspond une sphère concentrique de rayon r_c séparant le domaine plastique ($0 < r < r_c$) du domaine élastique ($r_c < r < r_o$). En posant $\alpha_c = \dfrac{r_c}{r_o}$, $\rho_c = \dfrac{r_c}{r}$, $P_c = \dfrac{2Y}{3}(1 - \alpha_c^3)$.

domaine élastique

$$\left\{\begin{array}{l} \sigma_r = \dfrac{2Y}{3}(\alpha_c^3 - \rho_c^3) \\ \sigma_t = \dfrac{Y}{3}(2\alpha_c^3 + \rho_c^3) \end{array}\right.$$

$$\text{domaine plastique} \quad \begin{cases} \sigma_r = -Y \log \rho_c - \dfrac{2Y}{3}(1 - \alpha_c^3) \\ \sigma_t = -Y \log \rho_c + \dfrac{Y}{3}(1 + 2\alpha_c^3) \end{cases}$$

On remarque que les tensions tangentielles et radiales sont bien équivalentes pour $r = r_c$, limite des domaines plastiques et élastiques.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J.D. HILL - J. Less Common Metals, 4 (1962) 376.

[2] M.B. WALDRON et al. - Conf. Inter. Genève (1958) 15/P/71.

[3] B. SPRIET - J. Mat. Nucl., 12 (1964) 94.

[4] P. COULOMB - Thèse doctorat Paris (1959).

[5] P. LACOMBE, A. ROBILLARD et D. CALAIS - C.R. Acad. Sciences Paris, 244 (1957) 1 367.

[6] J. MARS et A. ROBILLARD - Journées d'Automne 1962.

[7] J. MARS et B. SPRIET - Rapport C.E.A.R. 2 726.

[8] B. SPRIET - J. Mat. Nucl., 15 (1965) 220.

[9] B. WEIDENBAUM - Plutonium 1960 (Cleaver Hume Press ltd) 197.

[10] R.E. TATE et R.W. ANDERSON - Extractive and physical metallurgy of Pu and its alloys. (Interscience Publishers, New York, London) 231.

[11] S. VERHOEVEN - Metallurgical Reviews, 8 (1963) 311.

[12] J.M. WILLIAMS et C.L. HUFFINE - Nuclear Science and Engineering, 9 (1961) 500.

[13] S.D. MARCHANT, E.S. SHEDD et T.A. HENRIE - Proceedings of the 2ème Conference on rare earth research (Nachman and Lundin) 1961 p. 143.

[14] B. SPRIET - Mém. Scient. Rev. Mét., LX (1963) 531.

[15] C. BOSVIEUX et J. FRIEDEL - J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 123.

[16] M.B. BRODSKY - Phys. Rev., 137 (1965) A 1423.

[17] J. PASCAL et P. LACOMBE - J. Mat. Nucl., 9 (1963) 155.

[18] G. CLOTTES - Thèse doctorat Paris (1965).

[19] W. HEYWANG - Z. Naturforsch., 11 A (1956) 238.

[20] L. IANNIELLO - Trans. A.S.M., 57 (1964) 769.

[21] D.R. STEPHENS - J. Phys. Chem. Solids, 24 (1963) 1 197.

[22] W.G. BURGERS et L.J. GROEN - Dis. Far. Soc. (G.B.), 23 (1957) 183.

[23] J. BURKE et P.H. DIXON - J. Nucl. Mat., 7 (1962) 38.

[24] D. DEAN et A.E. KAY - J. Inst. Met., 86 (1958) 464.

[25] R. PASCARD - Acta Met., 7 (1959) 305.

[26] A.S. COFFINBERRY et M.B. WALDRON - Progress in Nuclear Energy 1, séries V (Pergamon Press, 1956).

[27] R. ABRAMSON - Conf. Inter. Genève (1958), 15/P/327.

[28] J.W. ANDERSON et al. - Third International Conference on plutonium (1965).

[29] S.E. BRONISZ et A.E. GORUM - J. Mat. Nucl., 2 (1960) 353.

[30] B. SPRIET - J. Mat. Nucl., 12 (1964) 159.

[31] B. SPRIET - J. Mat. Nucl., 16 (1965) 59.

[32] B. SPRIET - J. Mat. Nucl., 13 (1964) 13.

[33] J. ABGRALL, P. BARTHELEMY et R. BOUCHER - Rapport C.E.A. n° 2 300.

[34] P. LEHR - Thèse (1958) Rapport C.E.A. n° 800.

[35] H.R. GARDNER et I.B. MANN - Plutonium 1960 (Cleaver Hume Press ltd) 513.

[36] A.E. KAY et P.F.T. LINFORD - Plutonium 1960, 51.

[37] M. de JONG et G.W. RATHENAU - Acta Met., 9 (1961) 714.

[38] A.G. YOUNG, K.M. GARDINER et W.B. ROTSEY - J. Nucl. Mat., 2 (1960) 234.

[39] R.D. NELSON - Extractive and physical metallurgy of Pu and its alloys (Interscience Publishers, New York, London) 215.

[40] R.G. LOASBY et J.N. LOWE - Plutonium 1960, 3.

[41] R.D. NELSON - Plutonium 1960, 31.

[42] R. GALERNE et B. SPRIET - C.R. Acad. Sciences Paris, 260 (1965) 3 961.

[43] L.G.T. DAVY et J.S. WHITE - J. Nucl. Mat., 12 (1964) 221.

[44] J.C. FISHER et D. TURNBULL - Acta Met., 1 (1953) 310.

[45] J.R. PATEL et M. COHEN - Acta Met., 1 (1953) 531.

[46] P.W. BRIDGMAN - J. Appl. Phys., 30 (1959) 214.

[47] D. MC. WHAN et al. - J. Phys. Chem., 67 (1963) 2 308.

[48] R.B. FISHER - Dow Chemical Co., REP 421.

[49] B. SPRIET - C.R. Acad. Sciences Paris, 259 (1964) 3 529.

[50] E.G. BODINE et al. - J. Mat. Nucl., 15 (1965) 184.

[51] R.D. NELSON et al. - BNWL 33.

[52] S.E. BRONISZ et R.E. TATE - Trans. A.I.M.E., 233 (1965) 1 396.

[53] R.O. ELLIOTT, C.E. OLSEN et S.E. BRONISZ - Phys. Rev. Letters, 12 (1964) 276.

[54] B. SPRIET - J. Mat. Nucl., 15 (1965) 113.

[55] N.F. MOTT et F.R.N. NABARRO - Proc. Phys. Soc., 52 (1940) 86.

[56] Yu.P. ROMASHKIN - Soviet Physics Solid State, 2 (1961) 3 059.

[57] R.H. MOORE et al. - Trans. A.I.M.E., 233 (1965) 1 259.

[58] J.M. TAYLOR - Thèse Université d'Idaho (1962).

[59] R. PASCARD - Plutonium 1960, 16.

[60] B. HOCHEID, A. TANON et F. MIARD - Acta Met., 13 (1965) 144.

[61] J.M. TAYLOR - Plutonium 1960, 32.

[62] B. HOCHEID et al. - Journées d'Automne 1964.

[63] M.E. FAIERS et J.S. WHITE - J. Mat. Nucl., 13 (1964) 125.

[64] R.O. ELLIOTT et K.A. GSCHNEIDNER - Extractive and physical metallurgy of Pu and its alloys (Interscience Publishers) 243.

[65] R.O. ELLIOTT, C.E. OLSEN et J. LOWE - J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 1 029.

[66] W.M. LOMER - Solid State Communications, 1 (1963) 96.

[67] W.H. ZACHARIASEN et F.H. ELLINGER - Acta Cryst., 16 (1963) 777.

[68] M.E. FAIERS et al. - Third International Conference on plutonium (1965).

[69] H.R. GARDNER - Third International Conference on plutonium (1965).

[70] M. ROSEN et al. - Third International Conference on plutonium (1965).

Manuscrit reçu le 8 juillet 1966

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 5

CHAPITRE I : Méthodes expérimentales 7

1/ Méthodes d'examen 7

a) métallographie du plutonium 7
b) microscope à platine chauffante 9

2/ Méthodes de purification 9

a) fusion de zone 9
b) électrodiffusion 15
c) conclusion 20

CHAPITRE II : Caractères de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 25

1/ Transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ 25

a) description 25
b) cinétique 27
c) température de transition. Effet du cyclage thermique 30

2/ Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ 34

a) description 34
b) cinétique 34
c) température de transition. Effet du cyclage thermique 37

3/ Discussion 39

a) rôle des contraintes mécaniques 39
b) rôle des contraintes cristallographiques 40

4/ Mécanisme de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 40

a) transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ 44
b) transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ 44

CHAPITRE III : Rôle des contraintes dans la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Influence de la pureté ... 47

1/ Effet des contraintes sur la température de transition 47

a) contrainte hydrostatique 47
b) contrainte non hydrostatique 47

2/ Effet des contraintes sur la cinétique de transformation 49

Pages

a) contrainte hydrostatique 49
b) contrainte non hydrostatique 50
c) discussion 51

3/ Influence de la pureté 51

a) transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ 51
b) transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ 53

CHAPITRE IV : Etude de quelques autres transformations 61

1/ Transformation $\delta \longrightarrow \gamma$ 61

a) caractéristiques 62
b) cinétique 62
c) influence de la pureté 62

2/ Transformations intermédiaires 67

a) effet de la vitesse de refroidissement : $\gamma \longrightarrow \alpha$ 67
b) effet de la concentration : $\beta \rightleftharpoons \gamma$ et $\delta \rightleftharpoons \varepsilon$ 68
c) effet de la pression : $\delta \longrightarrow \alpha$ 71

CONCLUSIONS GENERALES 77

ANNEXE

Contraintes internes créées par la variation de volume accompagnant un changement de phase 79

BIBLIOGRAPHIE 83

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LA DIFFUSION SOUS CHAMP ELECTRIQUE"

Vu et approuvé :
Orsay, le 27 Mai 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BERGERARD

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 392
1966